

Laserdirektschreiben metallischer Nanostrukturen mittels Zwei-Photonen- Absorption aus der Gasphase

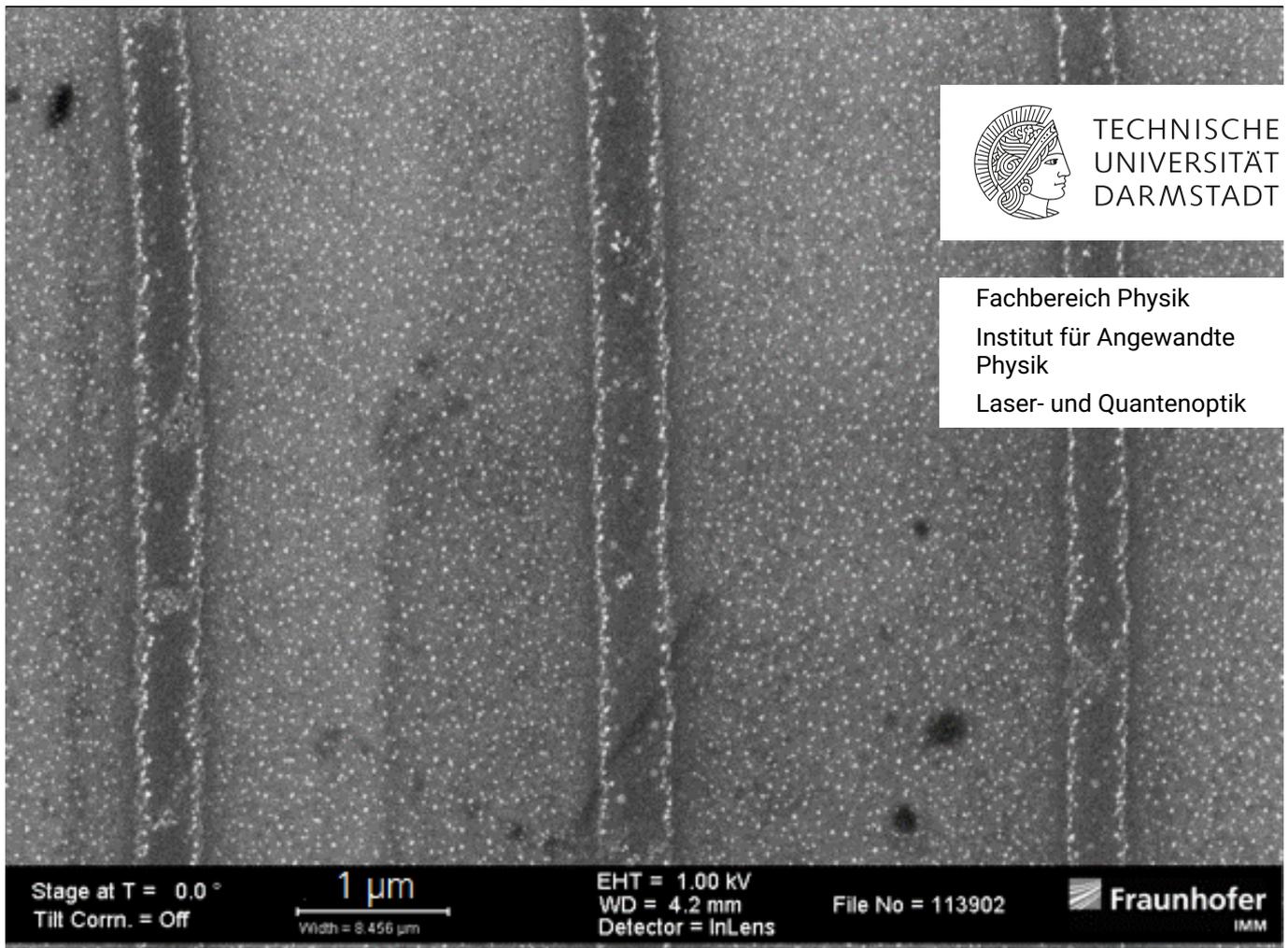
Laser-Direct-Writing of metallic nanostructures using Two-Photon-Absorption from the gas phase

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Genehmigte Dissertation von Nicolai Schwarz aus Siegen

Tag der Einreichung: 16.01.2024, Tag der Prüfung: 14.02.2024

1. Gutachten: Prof. Dr. Thomas Walther
 2. Gutachten: Dr. Thomas Klotzbücher
- Darmstadt, Technische Universität Darmstadt



Laserdirektschreiben metallischer Nanostrukturen mittels Zwei-Photonen-Absorption aus der Gasphase
Laser-Direct-Writing of metallic nanostructures using Two-Photon-Absorption from the gas phase

Genehmigte Dissertation von Nicolai Schwarz

Tag der Einreichung: 16.01.2024

Tag der Prüfung: 14.02.2024

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-275203

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/27520>

Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2024

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§ 8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

§ 8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§ 9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§ 9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, 16.01.2024

N. Schwarz

Zusammenfassung

Der hier vorgestellte Lösungsansatz ermöglicht das Laserdirektschreiben metallischer Nanostrukturen aus der Gasphase mittels Zwei-Photonen-Absorption (2PA). Es wurden metallhaltige Prekursoren identifiziert, die sich zur photolytischen Bindungsaufspaltung eignen. Dazu wurden vor allem Metalle untersucht, deren plasmonische Anregung im optisch sichtbaren Bereich liegt. Dazu gehören Silber, Gold und Kupfer. In dieser Arbeit wurden Experimente mit Vinyltriethylsilan(Hexafluoroacetylacetonat)-Silber(I) ((hfac)Ag(VTES)) und Vinyltrimethylsilan(Hexafluoroacetylacetonat)Kupfer(I) ((hfac)Cu(VTMS)) durchgeführt. Für diese Prekursoren wurde die optische Absorption mittels UV/VIS-Spektroskopie ermittelt und deren Verdampfungseigenschaften charakterisiert. Der Prekursor wurde dabei in einer eigens konstruierten Prozesskammer verdampft und photolytisch auf ein Substrat abgeschieden. Die Strukturgröße lag im Nanometerbereich unterhalb des Beugungslimits. Dies wurde durch den optischen, nicht-linearen Effekt der 2PA erreicht. Die Anregung eines Moleküls mit zwei Photonen findet nur in Bereichen mit sehr hoher Photonendichte statt, z. B. im Zentrum eines fokussierten, gepulsten Laserstrahls mit kurzen Pulsdauern im fs-Bereich. Zur Generierung solcher kurzen Pulse wurde ein Titan:Saphir-Laser (Ti:Sa-Laser) benutzt.

Der Prekursor (hfac)Ag(VTES) wurde in Vorversuchen auf seine Eignung zur photolytischen Gasphasenabscheidung überprüft. Sowohl das Belichten des flüssigen Prekursors mit einem 405 nm-Diodenlaser, als auch die Abscheidung aus der Gasphase durch eine Einphotonenabsorption mit Hilfe eines Excimerlasers (193 nm) sind erfolgreich verlaufen. Eine Abscheidung mittels 2PA durch den Ti:Sa-Laser konnte in flüssigem Prekursor erbracht werden, welche als Basis für eine Abscheidung aus der Gasphase diente.

Die Abscheidung erfolgte zunächst planar zweidimensional und wurde dann in die dritte Dimension erweitert. Für beide Abscheidungsarten wurden Prozessfenster, abhängig von Laserleistung, Temperatur und Schreibgeschwindigkeit, ermittelt. Quasidreidimensionale Nanostrukturen konnten abgeschieden werden, deren Gesamthöhe bei einigen 100 nm liegt. Darauf aufbauend wurden Schreibstrategien zur Abscheidung dreidimensionaler Nanostrukturen entworfen und erprobt, um größere, freistehende Strukturhöhen zu erreichen. Dazu wurden die laterale Breite und die Höhe der Strukturen in Relation zur Belichtungszeit und Laserleistung gesetzt. Freistehende dreidimensionale Strukturen mit beliebigen Freiformen im Nanometerbereich konnten noch nicht hergestellt werden.

Die Abscheidung von zweidimensionalen Silber-Nanostrukturen aus der Gasphase unterhalb der Beugungsgrenze mittels 2PA konnte erfolgreich auf verschiedenen Substraten wie Glas, Saphir, Indiumzinnoxid (ITO) und Silizium demonstriert werden. Es konnten klar definierte Strukturen mit einer minimalen Größe von bis zu 400 nm abgeschieden werden. Die Silberstrukturen wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) auf ihre elementare Zusammensetzung untersucht und weisen einen Silberanteil von 86 % auf.

Abstract

The approach presented here enables laser direct writing of metallic nanostructures from the gas phase using two-photon absorption (TPA). Metal-containing precursors suitable for photolytic bond breaking were identified. Metals whose plasmonic excitation is in the optically visible range were primarily investigated. These include silver, gold and copper. Within this work, the experiments were carried out with (hfac)Ag(VTES) and (hfac)Cu(VTMS). For these precursors, the optical absorption was determined by UV/VIS spectroscopy and their evaporation properties were characterized. The precursor is evaporated in a specially constructed process chamber and photolytically deposited onto a substrate. The structure size is in the nanometer range below the diffraction limit. This is achieved by the optical nonlinear effect TPA. Excitation of a molecule with two photons occurs only in regions of very high photon density, for example in the center of a focused, pulsed laser beam with short pulse durations in the fs range. A Ti:sapphire-laser is used to generate such short pulses.

Preliminary experiments were performed to test the precursor (hfac)Ag(VTES) for its suitability for photolytic vapor deposition. Both exposure of the liquid precursor with a 405 nm diode laser and deposition from the gas phase by single-photon absorption using an excimer laser (193 nm) were successful. A deposition by 2PA with a Ti:Sa-Laser could be demonstrated in liquid precursor, serving as a base for the deposition from the gas phase.

The deposition was initially made planar two-dimensional and then extended to the third dimension. Process windows, depending on laser power, temperature and writing speed, were determined for both deposition modes. Quasi-three-dimensional nanostructures could be deposited with a total height of a few 100 nm. Based on this, writing strategies for the deposition of three-dimensional nanostructures were designed and tested in order to achieve larger, free-standing structures. For this purpose, the lateral width and the height of the structures were related to the exposure time and laser power. Free-standing three-dimensional structures with arbitrary free shapes in the nanometer range could not be fabricated yet.

The deposition of two-dimensional silver nanostructures from the gas phase with a resolution below the diffraction limit, using TPA was successfully demonstrated on various substrates such as glass, sapphire, indium tin oxide and silicon. Well-defined structures with a minimum size down to 400 nm could be deposited. The silver structures were analyzed with energy-dispersive X-ray spectroscopy for their elemental composition and exhibit a silver content of 86%. Lattice structures with plasmonic properties could be fabricated by this method and spectroscopically analyzed for characteristic bands in a FTIR microscope.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Motivation	1
2	Grundlagen	5
2.1	Optik	5
2.1.1	Der Gauß'sche Strahl	5
2.1.2	Der Titan:Saphir-Laser als Ultrakurzpulslaser	6
2.1.3	Erzeugung ultrakurzer Laserpulse	7
2.1.4	Messung ultrakurzer Pulse	7
2.2	Oberflächenplasmonik	8
2.2.1	Nano-Loch-Felder in Metallfilmen	10
2.2.2	Photonische Kristalle aus metallischen Nanostrukturen	11
2.3	Gasphasen- und Oberflächenprozesse	12
2.3.1	Dissoziationsmechanismen	12
2.3.2	Elektronische Anregung	14
2.3.3	Diffusion	16
2.3.4	Adsorption	17
2.3.5	Desorption	17
2.3.6	Nukleationstheorie	17
2.3.7	Ratenmodell für Prekursordeposition	19
3	Aktueller Forschungsstand des additiven Druckens von Metallen	23
3.1	Direktschreiben metallischer Nanostrukturen	25
3.2	Elektronenstrahlinduzierte Abscheidung	27
3.3	Laserinduzierte Gasphasenabscheidung	29
3.3.1	Photolytische Abscheidung	29
3.4	Laserinduzierte Photoreduktion einer Flüssigkeit	31
4	Gerätschaften, Materialien und Methoden	33
4.1	Gerätschaften	33
4.1.1	Prozesskammer	33
4.1.2	Lasersystem	36
4.1.3	Optischer Aufbau	37
4.1.4	Fokussierobjektive	38
4.1.5	Voxel	38
4.1.6	Nanopositioniersystem	39
4.1.7	Vakuumsystem	41
4.1.8	Heizsysteme	41
4.1.9	Bubbler	42
4.2	Substratmaterialien	43

<hr style="border: 2px solid red;"/>	
4.3	Metallorganische Prekursoren 44
4.3.1	(hfac)Ag(VTES) 45
4.3.2	(hfac)Cu(VTMS) 51
4.3.3	Weitere Prekursoren 54
4.4	Prozessablauf 55
4.5	Prozessgeschwindigkeit und Prozessfenster 55
4.6	Schreibstrategien 56
4.7	Analytik 58
4.7.1	Optische Mikroskopie 58
4.7.2	Weißlichtinterferometrie 58
4.7.3	Rasterelektronenmikroskopie 59
4.7.4	Energiedispersive Röntgenspektroskopie 60
4.7.5	UV/VIS-Spektroskopie 61
4.7.6	FTIR-Spektroskopie 61
4.7.7	Rasterkraftmikroskopie 62
5	Ergebnisse und Diskussionen 65
5.1	Untersuchungen zur Auswahl des geeigneten Prekursors mit (hfac)Ag(VTES) und (hfac)Cu(VTMS) 65
5.1.1	Thermische Abscheidung von (hfac)Ag(VTES) aus der Flüssigphase 65
5.1.2	Photolytische Abscheidung von (hfac)Ag(VTES) mittels 1PA aus der Flüssigphase 66
5.1.3	Photolytische Abscheidung von (hfac)Ag(VTES) mittels 1PA aus der Gasphase 68
5.1.4	Photolytische Abscheidung von (hfac)Ag(VTES) mittels 2PA aus der Flüssigphase 69
5.1.5	Dissoziationsarten für (hfac)Ag(VTES) und (hfac)Cu(VTMS) . . 72
5.2	Photolytische Abscheidung von (hfac)Ag(VTES) mittels 2PA aus der Gasphase (Prozesskammer I) 74
5.3	Photolytische zweidimensionale Abscheidungen von (hfac)Ag(VTES) mittels 2PA aus der Gasphase 76
5.3.1	Einfluss der Temperatur auf die Fokuslage 76
5.3.2	Leckrate der Prozesskammer 77
5.3.3	Einfluss von Schreibgeschwindigkeit und Laserleistung auf die Abscheidung 78
5.3.4	Einfluss der Prekursorkonzentration in der Gasphase auf die Größe des Depositionsbereichs 84
5.3.5	Änderung der Abscheidebedingungen durch temporäre Konzentrationsunterschiede des Prekursors 90
5.3.6	Partialdruck des Prekursors 92
5.3.7	Prozessfenster 95
5.3.8	Elementzusammensetzung der abgeschiedenen Strukturen 97
5.3.9	Beispielstrukturen 98

5.4	Photolytische dreidimensionale Abscheidungen von (hfac)Ag(VTES) mittels 2PA aus der Gasphase	99
5.4.1	Einflüsse auf die Abscheiderate beim Schreiben dreidimensionaler Strukturen	99
5.4.2	Übertragung der Prozessparameter von 2D- auf 3D-Strukturen . .	103
5.4.3	Einfluss der Prozessparameter auf die Abscheiderate bei diskontinuierlicher Belichtung	107
5.4.4	Einfluss der Prozessparameter auf die Abscheiderate bei kontinuierlicher Belichtung	113
5.4.5	Vergleich von diskontinuierlicher und kontinuierlicher Belichtung	115
5.4.6	Prozessfenster für diskontinuierliche und kontinuierliche punktuelle Belichtung	116
5.4.7	Beispiel einer Layer-by-Layer kontinuierlich geschriebenen Struktur	118
5.5	Anwendung der Technologie am Beispiel eines plasmonischen 2D-Gitters	120
5.5.1	Transmissionsmessung an Gold-Nano-Loch-Feldern	120
5.5.2	Erzeugung von 2D-Gitterstrukturen aus Silber	121
5.5.3	Charakterisierung von Gitterstrukturen aus Silber	123
6	Zusammenfassung und Ausblick	125
6.1	Zusammenfassung	125
6.1.1	Prekursorenauswahl	125
6.1.2	Versuchsaufbau	126
6.1.3	Substratmaterial	126
6.1.4	Abscheidung von 2D-Strukturen	127
6.1.5	Abscheidung von 3D-Strukturen	127
6.1.6	Plasmonisch aktive Gitterstrukturen	128
6.2	Ausblick	129
	Literaturverzeichnis	131
	Abkürzungen	141
	Abbildungsverzeichnis	145
	Tabellenverzeichnis	147
	Betreute studentische Arbeiten	149
	Publikationen und Beiträge	151
	Lebenslauf	153
	Danksagung	155
A	Eigenschaften weiterer Prekursoren	157

1 Einführung und Motivation

Die additive Fertigung hat in den letzten Jahren in verschiedenen Branchen stark an Relevanz gewonnen. Die Zahl der Patentanmeldungen ist, ebenso wie der weltweite Umsatz im Bereich 3D-Druck, stark gestiegen. Gleichzeitig sinken die Fertigungskosten pro Kubikzentimeter, was die additive Fertigung zu direkter Konkurrenz für herkömmliche Fertigungsverfahren werden lässt [8, 95]. Der Hauptvorteil des 3D-Drucks liegt in der Möglichkeit, komplexe Geometrien zu konstruieren und mit geringer Iterationszeit zu fertigen [21]. Gerade das Laserdirektschreiben metallischer Strukturen, wie Lasersintern oder das Schmelzschichtverfahren, hat sich besonders dynamisch entwickelt [3]. Die Auflösung dieser Verfahren liegt im Mikrometerbereich.

Ähnlich wie es im großen Maßstab zunächst einen Fortschritt im Bereich des Polymerdrucks gab, ist diese Entwicklung auch auf den Mikrometer- und Nanometermaßstab übertragbar (sog. Nanoprinting). Das Beispiel der Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) und deren Weiterentwicklung in den letzten 15 Jahren zeigt das Potential, welches in dieser Technologie steckt. Mit Hilfe der nichtlinearen 2PA werden Strukturen erzeugt, die kleiner sind als die Wellenlänge des verwendeten Lichts - also unterhalb der beugungsbegrenzten optischen Auflösung liegen. Diese Nanostrukturen können Anwendung finden in der Mikrofluidik (z. B. lab-on-a-chip), der Mikrooptik und der photonischen Integration (z. B. Mikrolinsen). Auch in der Biotechnologie oder bei der Entwicklung von MEMS kann dieses Verfahren eingesetzt werden [116].

Für metallische Nanostrukturen gibt es bisher kein etabliertes additives Verfahren. Die Übertragung der Technologie von Polymeren auf Metalle ist hier ein logischer Schluss. Ausgehend von der Abscheidung von metallischen Strukturen aus der Gasphase mit Ein-Photonen-Absorption (1PA) (Stuke et al. [72]) und dem Schreiben von Nanostrukturen mit Hilfe von 2PP in Kombination mit Kurzpulslasern, soll eine neue Technologie vorgestellt werden, die die Vorteile existierender Methoden verbindet. Gerade die Abscheidung metallischer Strukturen, die eine plasmonische Anregung im sichtbaren Wellenlängenbereich zulässt, ist interessant. Dazu gehören Gold, Kupfer und Silber. Diese Metalle sind als kommerziell erwerbbar Prekursoren verfügbar. Der Prekursor muss ähnliche Absorptionseigenschaften aufweisen wie beispielsweise Fotolacke in der 2PP.

Es gibt verschiedene Ansätze, Strukturen im Submikrometerbereich zu generieren, wobei die meisten sich noch in der Erprobungsphase befinden und noch nicht vollumfänglich hinsichtlich ihres Potentials auf industrielle Fertigung hin untersucht sind [57]. Befragungen zeigen, dass besonders zuverlässige Verfahren, neue Materialien und geringere Einstiegskosten in die 3D-Drucktechnologie von der Industrie gefordert werden [21]. Das hier vorgestellte Verfahren ist eine laserinduzierte photolytische Abscheidung von Metallen aus gasförmigen Prekursoren mittels einer 2PA. Vergleichbare metallische Strukturen können bisher mit Focused Electron Beam Induced Deposition (FEBID) oder Focused Ion Beam Induced Deposition (FIBID) gefertigt werden - sind jedoch anlagentechnisch

komplexer und kostenintensiver. Weitere Vorteile des vorgestellten Verfahrens liegen aber darin, dass weniger Prozessschritte zur Generierung der Strukturen erforderlich sind und bereits vorstrukturierte Substrate beschrieben werden können. Damit wird auch ein hybrider Druckprozess mit unterschiedlichen Materialien denkbar, wodurch Bauteile mit neuen Eigenschaften und Funktionalitäten möglich werden [57].

Die Erzeugung von metallischen 3D-Nanostrukturen hat in jüngster Vergangenheit viel Aufmerksamkeit durch neue Anwendungen in der Plasmonik erhalten, so z. B. durch Metamaterialien mit negativem Brechungsindex für optische Tarnkappen, nicht beugungsbegrenzte Optiken oder photonische Kristalle mit speziellen optischen Eigenschaften für Sensorikanwendungen oder Anwendungen in der Opto-Elektronik [69, 7]. Silber und Gold eignen sich wegen ihrer Eigenschaften besonders für Metamaterialien oder plasmonische Systeme. Die bisherigen Verfahren zur additiven Herstellung von metallischen Mikrostrukturen werden durch verschiedene Faktoren limitiert:

- Keine beliebigen freistehenden Strukturen möglich.
- Auflösung ist begrenzt.
- Geringe Schreibgeschwindigkeit.

Das Laserdirektschreiben via Mehrphotonenabsorption ermöglicht es, Strukturgrößen von unter 100 nm mit Schreibgeschwindigkeiten von einigen Zentimetern pro Sekunde zu erzeugen [123]. Bisher müssen solche Strukturen mit aufwendigen, mehrstufigen Lithografieverfahren in Kombination mit anschließender Metallisierung durchgeführt werden, wobei dabei grundsätzlich eine Beschränkung auf quasi-dreidimensionale Strukturen besteht [44]. Das Laserdirektschreiben mittels 2PA bietet hier, als mittlerweile etablierte Technologie, den Vorteil vollständig dreidimensionale Strukturen erzeugen zu können, allerdings nur in speziellen Fotolacken, welche anschließend metallisiert werden müssen, wobei eine selektive Metallisierung der Nanostrukturen allein (ohne Substratmetallisierung), nicht möglich ist. Zur Erzeugung metallischer Nanostrukturen ist daher ein Verfahren wünschenswert, welches eine direkte Erzeugung von uneingeschränkt dreidimensionalen Nanostrukturen erlaubt, dabei ohne aufwendige Entwicklungsprozesse auskommt sowie die Anwendung auf beliebigen Substraten ermöglicht. Dies kann durch eine chemische Gasphasenabscheidung mit photolytischer Zersetzung eines metallorganischen Prekursors erreicht werden, dessen photoaktive Komponente auf den Zwei-Photonen-Übergang eines fs-Ti:Saphir-Oszillators abgestimmt ist. Die Zersetzung des metallorganischen Komplexes erfolgt dabei nur im Bereich des extrem fokussierten fs-gepulsten Laserstrahls, sodass eine extrem hohe Ortsauflösung erreicht werden kann. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der Möglichkeit, auf beliebigen 3D-Oberflächen metallische Nanostrukturen zu erzeugen, weil kein Resistauftrag erforderlich ist. Auch sind die Nanostrukturen freistehend und nicht in einer Matrix eingebettet, sodass die Strukturen für Sensorikanwendungen mit einem Medium (gasförmig oder flüssig) gefüllt werden können [6]. Dadurch ergeben sich völlig neue Möglichkeiten bei der Integration von funktionalen Nanostrukturen auf Halbleiterbauelementen oder aber auch bei der elektrischen Kontaktierung von solchen mittels Nano-Wire-Bonding oder der Erzeugung passiver optischer Bauelemente, basierend auf metallischen photonischen Kristallen. Chirale Metamaterialien, die Anwendungen mit Frequenzen im sichtbaren Bereich ermöglichen, wurden durch die Herstellung von Pt-Helices in großen Feldern mittels FIBID

und FEBID realisiert [90]. Solche photonischen Metamaterialien, die aus Nanostrukturen in Helixform bestehen, sind vielversprechend für künftige Anwendungen im Bereich der Biosensorik [58, 115]. Derzeit ist auch die Nanomagnetik ein sehr aktiver Anwendungsbereich für 3D-Nanostrukturen. Die neuartigen Möglichkeiten, komplexe Geometrien zu konstruieren, ermöglichen die direkte Herstellung künstlicher Gitter, in denen die magnetische Frustration untersucht werden kann (Stichwort Spin-Eis) [126].

In dieser Dissertation werden zunächst die grundlegenden Prozesse zur photolytischen Gasphasenabscheidung und die dazu benötigten optischen Werkzeuge beschrieben. Außerdem werden Effekte und Anwendungen metallischer Nanostrukturen vorgestellt. Es wird der aktuelle Forschungsstand erörtert und eine Einordnung des entwickelten Verfahrens gegeben. Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden zunächst das technische System und die analytischen Methoden vorgestellt. Im Anschluss werden die erreichten Ergebnisse zur Abscheidung von ein-, zwei- und dreidimensionalen metallischen Nanostrukturen vorgestellt, diskutiert und hinsichtlich möglicher Anwendungen bewertet.

2 Grundlagen

2.1 Optik

2.1.1 Der Gauß'sche Strahl

Die transversale TEM₀₀-Mode eines Lasers wird Gauß'scher Strahl genannt, er weist die geringste Divergenz auf und kann bis an das Beugungslimit fokussiert werden. Zur laser-induzierten Gasphasenabscheidung wurde in dieser Arbeit ein Ti:Sa-Laser verwendet, dessen Intensitätsverteilung einer TEM₀₀-Mode entspricht.

Der Verlauf der elektrischen Feldstärke $E(r)$ und der Verlauf der Strahlintensität $I(r)$ für einen gaußförmigen Strahl sind radial abhängig vom Abstand zur Strahlachse r in der Entfernung z zur Strahltaile:

$$E(r) = E_0 \cdot e^{-(r/w(z))^2} \quad (2.1)$$

$$I(r) = I_0 \cdot e^{-2(r/w(z))^2} \quad (2.2)$$

Die Ausbreitung der transversalen Welle ergibt sich aus der Wellengleichung in der sogenannten Slowly-Varying Envelope- oder SVE-Näherung und kann mit Hilfe folgender Gleichungen für den Strahlradius $w(z)$ und den Krümmungsradius der Wellenfronten $R(z)$ beschrieben werden:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{n\pi w_0^2}\right)^2} = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{Z_R}\right)^2} \quad (2.3)$$

$$R(z) = z \left(1 + \frac{Z_R}{z}\right)^2 \quad (2.4)$$

mit

$$w_0 = \sqrt{\frac{\lambda Z_R}{\pi}} \quad (2.5)$$

$$Z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (2.6)$$

Die Strahltaile weist dabei an der schmalsten Stelle einen Durchmesser von w_0 auf und weitet sich symmetrisch in beide Richtungen um w_0 auf. Der kleinste Radius ist definiert durch einen $1/e$ -Abfall der elektromagnetischen Feldstärke bzw. einen $1/e^2$ -Abfall der Strahlintensität. Der sogenannte Rayleigh-Bereich Z_R beschreibt die Ausdehnung des Strahls in z -Richtung, bis zu der sich die Durchschnittsfläche des Strahls verdoppelt oder der Radius um $\sqrt{2}$ vergrößert hat (siehe Abbildung 2.1) [75, 102].

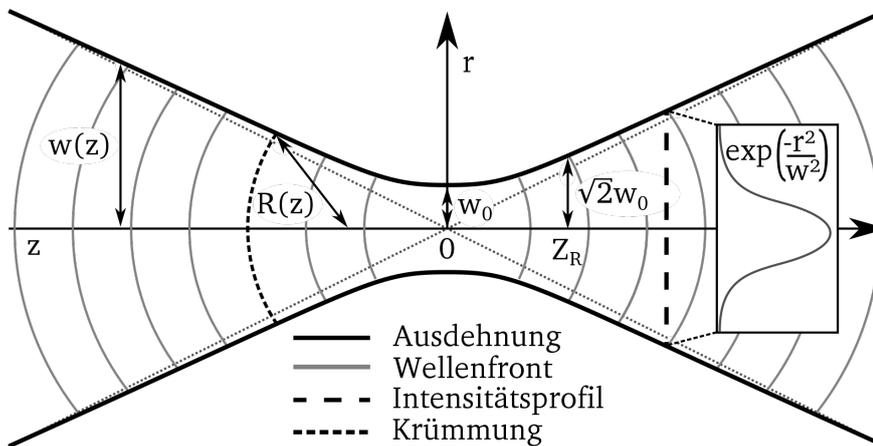


Abbildung 2.1: In der Abbildung wird ein Gaußpuls mit seinen geometrischen Abmessungen und Wellenfronten dargestellt. Nachdruck mit der Genehmigung durch CC-BY-2.5SA [5].

2.1.2 Der Titan:Saphir-Laser als Ultrakurzpulslaser

Der Ti:Sa-Laser ist ein Festkörperlaser mit einem Ti-dotierten Saphirkristall, welcher Lichtpulse mit einer Dauer im Femtosekundenbereich aussendet. Im Vergleich zu Dauerstrichlasern, welche Licht mit konstanter Intensität ausstrahlen, komprimiert der Femtosekundenlaser über z. B. Modenkopplung Energie über eine sehr kurze Zeit und erreicht so sehr hohe Pulsspitzenleistungen. Heutzutage ist der Ti:Sa-Laser, welcher erst etwa 1986 Marktreife erreichte, ein häufig verwendeter Festkörperlaser. Sein Vorteil liegt unter anderem darin, dass die Wellenlänge über eine vergleichsweise große Bandbreite (670 nm bis 1070 nm) einstellbar ist und somit an unterschiedliche Randbedingungen angepasst werden kann. Die Pulsdauer eines Lasers ist umgekehrt proportional zu seiner Bandbreite, daher können mit einem Ti:Sa-Laser Pulsdauern von unter 10 fs erzeugt werden.

Der Saphirkristall (Al_2O_3) ist mit Ti^{3+} -Ionen dotiert, die mit blau-grünem Licht zwischen 490 nm bis 600 nm gepumpt werden, um eine Besetzungsinversion im Kristall zu generieren. Die Orientierung der Kristalloberflächen sind im Brewster-Winkel zum Strahlengang im Resonator angeordnet [20, 102].

Der Ti:Sa-Laser wird häufig in der Materialbearbeitung angewendet, um Materialien, ohne eine Erhitzung der umliegenden Bereiche des Fokuspunkts, ablativ zu bearbeiten. Die Korrektur von Fehlsichtigkeit am Auge ist ein bekanntes Beispiel für eine 2PA, bei der die Emissionswellenlänge bei circa 800 nm durch die Linse transmittiert wird und

die doppelte Energie der 2PA lokal zum Setzen kleiner Schnitte absorbiert wird. Die Kinetik chemischer Reaktionen und biologischer Systeme kann mit Hilfe solcher Laser spektroskopisch analysiert und überwacht werden [40].

2.1.3 Erzeugung ultrakurzer Laserpulse

Bei der Erzeugung ultrakurzer Pulse wird unterschieden zwischen passiver und aktiver Modenkopplung. Die Modenkopplung beschreibt die Synchronisation der im Laserresonator schwingenden Moden. Dabei wird zwischen einer möglichst großen Zahl an Moden eine konstante Phasenbeziehung angestrebt. Die aktive Modenkopplung basiert auf einem optischen Schalter (elektrooptisch oder akustooptisch), der phasengleich mit dem im Resonator umlaufenden Laserpuls geöffnet wird. Darüber definiert sich die Repetitionsrate des Lasers. Diese Methode erfordert eine aufwändige Ansteuerung der optischen Schalter. Die passive Modenkopplung bietet hier den Vorteil, dass sie ohne eine zusätzliche Ansteuerung auskommt. Es werden zwei Prinzipien unterschieden, um eine Modenkopplung zu erreichen: Zum einen kann man einen sättigbaren Absorber benutzen, zum anderen den Kerr-Linsen-Effekt [40, 104].

In einem Kerr-Medium bildet sich durch intensive Laserstrahlung eine Kerr-Linse aus. Dieser Effekt basiert auf den selbstfokussierenden Eigenschaften des Materials und liegt nur während des Durchgangs des Laserpulses vor. Der Puls wird zeitlich betrachtet bei jedem Umlauf um seine Flanken verkürzt. Der cw-Anteil des Lichts wird im Resonator aufgeweitet und erfährt hohe Verluste, sodass sich die Pulse im Resonator durchsetzen. Das laseraktive Medium eines Ti:Sa-Lasers hat zusätzlich zur induzierten Emission die Eigenschaft eine Kerr-Linse ausbilden zu können [41, 102]. Der Brechungsindex des Materials ist daher abhängig von der Intensität I der Strahlung:

$$n(x, y, t) = n_0 + n_2 \cdot I(x, y, t) \quad (2.7)$$

In Gleichung 2.7 ist n_0 der Brechungsindex und n_2 der Kerr-Koeffizient.

2.1.4 Messung ultrakurzer Pulse

Zur Bestimmung der Pulsdauer wird ein Autokorrelator verwendet. Da selbst die schnellsten verfügbaren optoelektrischen Sensoren nur eine Auflösung in der Größenordnung von 10 ps erreichen, erfolgt die Bestimmung der Pulsdauer auf interferometrischem Wege. Der Laserpuls durchläuft ein Michelson-Interferometer, bei dem die Länge einer der beiden Arme über einen Piezoaktor variiert wird. Der Puls interferiert dabei mit einer zeitlich verschobenen Kopie seiner selbst. Aus dem von der Weglängendifferenz abhängigen Interferenzsignal lässt sich die Pulsdauer bestimmen. Dabei wird ein nichtlinearer optischer Prozess (z. B. die Summenfrequenzerzeugung) zur Produktbildung zwischen den beiden optischen Signalen benötigt. Die beiden Signale werden in einen nichtlinearen Kristall zur Überlagerung gebracht. Dies geschieht entweder kollinear oder nicht kollinear. Ein Detektor zeichnet das Signal der Summenfrequenz auf. Für den kollinearen Fall spricht man von interferometrischer Autokorrelation - diese wird für sehr kurze Pulse benutzt. Die Autokorrelation benötigt die genaue Kenntnis der Pulsform, um eine möglichst genaue Pulsdauer auszugeben [30].

2.2 Oberflächenplasmonik

In dieser Arbeit sollen mit Hilfe des Laserdirektschreibens aus der Gasphase metallische Nanostrukturen abgeschieden werden, in denen Oberflächenplasmonen angeregt werden, die dann für Sensorikanwendungen genutzt werden können. Das Verfahren der Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPRS) ist in der Oberflächenanalytik weit verbreitet und wird z. B. zur empfindlichen Messung von Oberflächenbelegungen eingesetzt. Hier kann nicht nur das Eintreten einer Bindung, sondern auch deren Kinetik beobachtet werden [7, 108]. Mit dieser Methode ist der Aufbau von kompakten Sensoren möglich, die zur Analytik und zum Nachweis chemischer und biologischer Substanzen in folgenden wichtigen Bereichen eingesetzt werden können: medizinische Diagnostik, Umweltüberwachung, Lebensmittelsicherheit und Gefahrenabwehr [92].

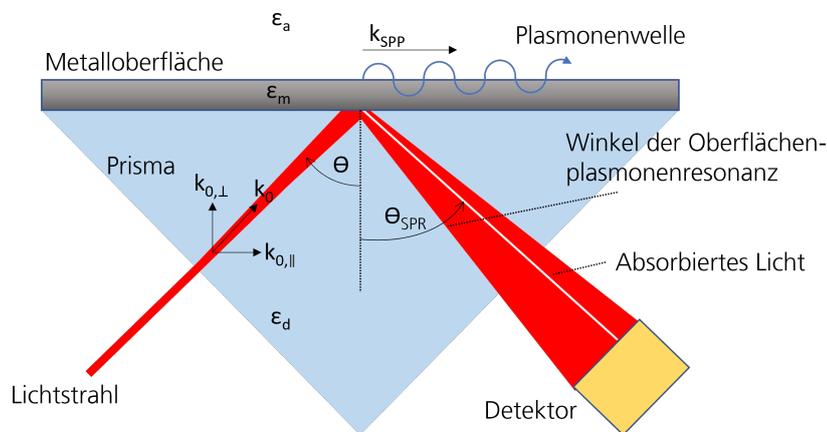


Abbildung 2.2: Der Laserstrahl wird durch ein dielektrisches Medium auf eine metallische Oberfläche gerichtet und von dieser reflektiert. Die Wechselwirkung des Lichts mit den freien Elektronen verursacht eine winkelabhängige minimale Intensität des reflektierten Lichts. Der Winkel für das Minimum verschiebt sich bei einer Änderung des Brechungsindex an der Grenzfläche Metall-Luft.

Oberflächenplasmonen sind evaneszente Wellen, die sich parallel zur Oberfläche an Grenzflächen zwischen Metallen und Dielektrika propagieren können. Sie breiten sich mit dem Wellenvektor k_{SPP} parallel zur Oberfläche, aber langsamer als mit Lichtgeschwindigkeit c , aus. Die Intensität nimmt dabei normal zur Oberfläche exponentiell ab. Zur Ausbildung eines Oberflächenplasmons sollte die metallische Schicht homogen und mindestens 50 nm dick sein. Die Erzeugung eines Oberflächenplasmons ist ein elastischer Streuprozess, bei dem Energie- und Impulserhaltung gelten. Eine weitere Bedingung zur Anregung ist, dass das einfallende Licht P-polarisiert sein muss.

Der Betrag des Wellenvektors k_{SPP} des Oberflächenplasmons kann wie folgt beschrieben werden:

$$k_{SPP} = k \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_a}{\epsilon_m + \epsilon_a}} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_a}{\epsilon_m + \epsilon_a}} \quad (2.8)$$

Hier ist k der Betrag des Wellenvektors des einfallenden Lichts im Vakuum, ϵ_m die Dielektrizitätskonstante des Metalls und ϵ_a die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums. Der in Gleichung 2.8 auftretende Wurzelterm ist normalerweise positiv und größer als 1. Das bedeutet, dass der Wellenvektor der Oberflächenplasmonenwelle größer als der der einfallenden Welle ist. Die Größe des Wellenvektors der einfallenden Welle ist winkelabhängig und zeigt folgende Relation:

$$k_{0,\parallel} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_d} \sin\theta \quad (2.9)$$

Der Winkel θ wird zwischen dem Wellenvektor k_0 und der Normalen auf der Metalloberfläche aufgespannt. Damit die Impulserhaltung gilt, muss die Wellenvektorkomponente $k_{0,\parallel}$ des einfallenden Photons in Ausbreitungsrichtung mit der Wellenzahl des Oberflächenplasmons k_{SPP} übereinstimmen. Dies kann z. B. durch ein Medium mit höherem Brechungsindex, für das $\epsilon_d > \epsilon_a$ gilt, realisiert werden. Oft wird dazu ein Prisma verwendet (siehe Abbildung 2.2). Dabei ist ϵ_a die Dielektrizitätskonstante der Materie, die die andere Grenzschicht mit dem Metall bildet (z. B. Luft).

Eine weitere Methode zur Anregung eines Oberflächenplasmons bzw. zur Erhöhung des Wellenzahlvektors ist eine periodische Struktur auf der metallischen Schicht. Wenn Licht auf die periodische Struktur trifft, wirkt diese als Beugungsgitter und das reflektierte Licht weist Beugungsordnungen mit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ auf. Der erzeugte Wellenvektor verläuft parallel zur Grenzschicht und setzt sich aus dem Wellenvektor des einfallenden Lichts k_0 und einem durch das Gitter, mit der Gitterperiode Λ , verursachten Term zusammen:

$$k_{SPP,Gitter} = \frac{2\pi}{\lambda} n_i \sin\theta + m \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.10)$$

Eine typische Anwendung der Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPRS) ist die Detektion von Schichten, die sich auf der Metallschicht anlagern. Durch Wechselwirkung des Lichts mit den oszillierenden Elektronen auf der Oberfläche wird für einen bestimmten Winkel θ_{SPR} die reflektierte Intensität des einfallenden Lichts minimal (siehe Abbildung 2.2). Durch die Bindung von Molekülen ändert sich der Brechungsindex in der Nähe der Oberfläche, was zu einer Verschiebung des Winkels der minimalen reflektierten Intensität führt. Die Änderung des Winkels verhält sich proportional zur Masse des gebundenen Materials. Die Sensitivität kann durch Materialwahl der metallischen Schicht und deren Dicke verändert werden. Generell kann gesagt werden, dass für kleinere Dielektrizitätskonstanten (Real- und Imaginärteil) die Halbwertsbreite des Resonanzpeaks schmaler wird und die Schichtdicke die Lage der minimalen Reflexion definiert. Im sichtbaren Wellenlängenbereich zeigt Silber die schmalsten Banden, jedoch mit dem Nachteil, dass es in Wasser oder Luft oft reagiert [53, 108].

2.2.1 Nano-Loch-Felder in Metallfilmen

Eine abgewandelte Form der SPR ist die Plasmonenresonanz an zweidimensionalen Lochfeldern in dünnen Metallschichten auf einem dielektrischen Substrat mit Lochdurchmessern, die kleiner als die einfallenden Wellenlängen sind. Normalerweise würde man für Löcher, die im Durchmesser kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichts sind, eine geringe Transmission erwarten. Es werden allerdings ausgeprägte Transmissionsbanden aufgrund von Plasmonenanregung beobachtet [33].

Die Lage der Banden ist abhängig von der Anordnung der Löcher, dem Abstand zwischen den Löchern und den beteiligten dielektrischen Feldkonstanten. Bei normalem Lichteinfall kann die spektrale Lage des Transmissionsmaximums für ein Nano-Loch-Feld über folgende Formel beschrieben werden [83]:

$$\lambda_{max,ij} = \frac{s}{\sqrt{i^2 + j^2}} \sqrt{\frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (2.11)$$

Hierbei steht s für den Gitterabstand der Löcher, ϵ_m und ϵ_d für die Realteile der dielektrischen Konstanten der metallischen und dielektrischen Schichten, und i und j sind ganze Zahlen, die die Streumoden berücksichtigen. Die Breite der Transmissionsmaxima scheint stark vom Seitenverhältnis (Tiefe geteilt durch Durchmesser) der zylindrischen Löcher abhängig zu sein. Die Intensität der längerwelligen Peaks nimmt etwa linear mit der Dicke der metallischen Schicht ab. Typische Schichtdicken liegen zwischen 200 nm und 500 nm. Die Spektren ändern sich erheblich mit der Art des Gitters, z. B. je nach dem, ob es sich um ein quadratisches oder ein dreieckiges Gitter handelt. Die Transmissionsintensität wird maximal für einen normalen Einfall des anregenden Lichts [33].

Die Ankopplung von Molekülen an der Oberfläche verursacht eine Verschiebung der Plasmonenresonanzen im transmittierten Licht, welches spektroskopisch aufgenommen werden kann. Für breitbandige Lichtquellen können optische Filter generiert werden, indem die Periodizität des Nano-Loch-Felds variiert wird. Man erhält als Ergebnis einen Pixel, der je nach Periodizität eine andere Wellenlänge des Lichts transmittiert [10]. Auf diese Weise können diese Strukturen sowohl zur plasmonischen Sensorik als auch zur digitalen Bildgebung verwendet werden [107]. Die Einkopplung des Lichts zur Generierung von Oberflächenplasmonen ist für Nano-Loch-Felder auch ohne Prisma möglich. Die Impulserhaltung wird hier durch den zusätzlichen Impulsanteil des Gitters erfüllt [33].

Das Laserdirektschreiben ermöglicht es, eine nahezu beliebige geometrische Abscheidung der metallischen Nanostrukturen mit charakteristischen Eigenschaften zu generieren.

Als Beispiel wurde ein Lochfeld lithographisch mit lasergeschriebener Maske hergestellt und vermessen (siehe Abbildung 2.3). Hier können ausgeprägte Banden gefunden werden, deren Lage sich gut mit theoretischen Vorhersagen deckt.

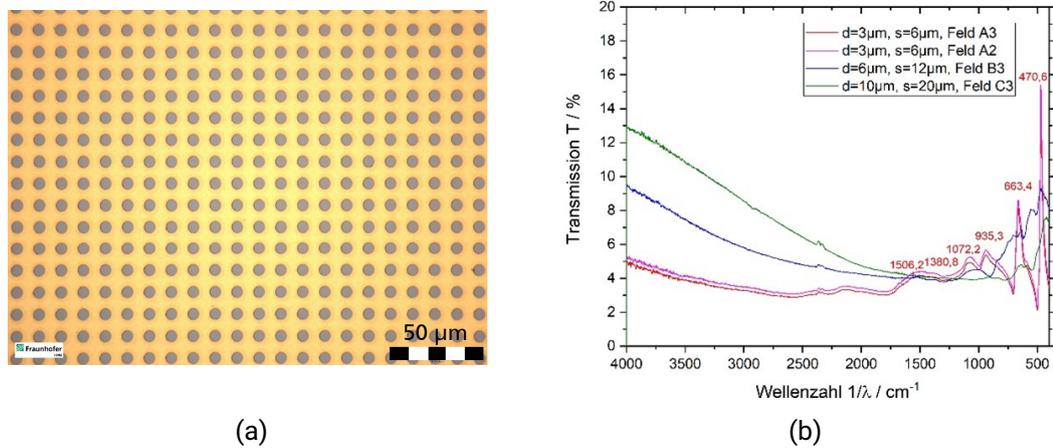


Abbildung 2.3: (a) Goldbeschichteter Si-Wafer mit $12\ \mu\text{m}$ Lochabstand und einer Lochgröße von $6\ \mu\text{m}$. (b) Spektroskopische Messungen verschiedener Lochfelder mit der Gleichung 2.11 berechneten Banden.

2.2.2 Photonische Kristalle aus metallischen Nanostrukturen

Weitere Effekte, wie negative Brechungsindizes, können für die Transmission von Licht durch dreidimensionale metallische Nanostrukturen beobachtet werden. Metallische Nanostrukturen beliebiger Form können bisher nur elektronenstrahlinduziert (engl. Abk.: FEBID) oder durch 2PP mit anschließender Metallisierung generiert werden. Letztere Methode wurde zur Herstellung bi-chiraler photonischer Kristalle verwendet, um die polarisationsabhängige Transmission der Kristalle zu verstärken. Dabei zeigt sich die Polarisationsabhängigkeit der optischen Transmission, je nach Ausrichtung der Helices im Kristall bzw. je nach Polarisationsdrehrichtung des eingestrahlt Lichts. Diese nicht in der Natur vorkommenden Strukturen weisen eine bestimmte Chiralität auf, die in Kombination mit einem resonanten System, das eine photonische Bandlücke besitzt, einen negativen Brechungsindex erzeugen [100]. Der Vorteil dreidimensionaler photonischer Kristalle gegenüber der Plasmonenanregung in dünnen Metallschichten (Oberflächenplasmonenresonanz (SPR)) ist die geringere Winkelempfindlichkeit, die Möglichkeit Sensorik transmittiv und nicht nur reflektiv durchzuführen und das Entfallen der Notwendigkeit einer Einkopplung des einfallenden Lichts durch z. B. ein Prisma. Weiterhin können sowohl Nano-Loch-Felder als auch dreidimensionale photonische Kristalle durch die Fortschritte im Direktschreiben von metallischen Nanostrukturen auf die spezifische Anwendung angepasst werden.

2.3 Gasphasen- und Oberflächenprozesse

In diesem Kapitel soll sowohl ein Überblick über die an der laserbasierten Gasphasenabscheidung beteiligten Prozesse an Oberflächen als auch über die Abläufe in der Gasphase gegeben werden. Der Prekursor und seine Spaltprodukte werden dabei in der Gasphase und der adsorbierten Schicht durch den Laserstrahl photolytisch aufgebrochen und auf die Substratoberfläche abgeschieden. In Abbildung 2.4 werden die Prozesse schematisch dargestellt und in den nachfolgenden Kapiteln näher erläutert.

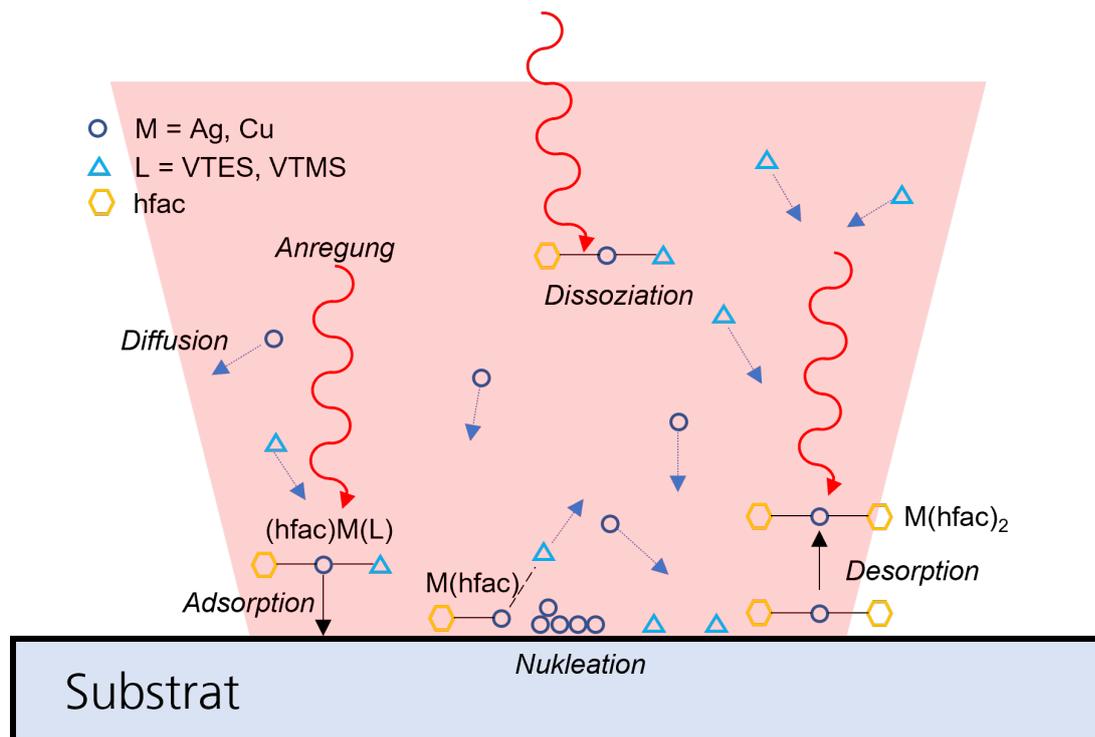


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung aller beteiligten Teilprozesse bei photolytischer Abscheidung. Moleküle können aus der Gasphase direkt oder nach Dissoziation in der Gasphase auf dem Substrat adsorbieren. Auf dem Substrat können weitere Oberflächenreaktionen und Diffusion stattfinden, in deren Folge die Teilchen desorbieren oder aufwachsen können.

2.3.1 Dissoziationsmechanismen

Als Dissoziation wird die Zerlegung von Molekülen in einfache Moleküle, Atome oder Ionen verstanden. Dieser Prozess kann selbstständig ablaufen oder von außen induziert werden. Die Dissoziationsenergie E_D gibt an, welche Energie benötigt wird, um eine Bindung zu trennen. Der Dissoziationsgrad bestimmt den Anteil dissoziierter Teilchen. Die Dissoziation kann thermisch erfolgen oder photolytisch, durch die Absorption von Photonen. Ersterer Fall spielt in dieser Arbeit keine Rolle, weil die bei der Gasphasenabscheidung verwendeten Temperaturen nur moderat sind ($<60^\circ\text{C}$). Zweiterer Fall wird

im Folgenden detaillierter beschrieben.

In photochemischen Reaktionen werden Moleküle durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung angeregt und zerfallen in einzelne Bestandteile. Diese photolytische Dissoziation findet statt, wenn die Energie des absorbierten Photons größer als die Dissoziationsenergie des Moleküls ist. Die Anregung des Moleküls erfolgt in einem ungebundenen Kontinuumszustand. Photochemische Prozesse nahe oder auf der Grenzfläche zwischen Molekül-Substrat können auf der selektiven Anregung elektronischer Zustände der Moleküle und des Substrats beruhen. Ebenso können selektive vibronische Anregungen oder eine Kombination aus elektronischer und vibronischer Anregung eine Rolle spielen. Die Anregungsenergie kann über einen photosensitiven Zusatz auch indirekt übertragen werden. Elektronische Übergänge liegen hauptsächlich im ultravioletten und sichtbaren (UV-VIS) Bereich. Vibronische Anregungen hingegen liegen im infraroten IR Bereich. Beide Übergangsarten können als 1PA (linear) und als 2PA (nichtlinear) angeregt werden. Das laserinduzierte Aufspalten von Molekülen wird von der Anregung der elektronischen Übergänge dominiert. Der Dissoziationsgrad wird durch das Verhältnis aus Anregungsrate und Relaxationsrate bestimmt. Eine hohe Anregungsrate bevorteilt eine hohe Selektivität [13].

Die Dissoziationsprozesse zur photolytischen Bindungsauftrennung für die verwendeten Prekursoren werden in Abschnitt 4.3 näher betrachtet.

2.3.2 Elektronische Anregung

Zur Betrachtung elektronischer Übergänge wird das Franck-Condon-Prinzip genutzt. Bei diesem wird angenommen, dass der Wechsel eines Elektrons vom Grundzustand in den angeregten Zustand so schnell abläuft (etwa 10^{-15} s), dass sich der Kernabstand nicht ändert (Dauer einer Kernschwingungsperiode ca. 10^{-13} s). Der Übergang zwischen einem Grundzustand und einem angeregten Zustand wird maximal, wenn mehr Vibrations-Wellenfunktionen ψ_i zueinander kompatibel sind. Dies resultiert dann in sogenannten senkrechten Übergängen. Diese senkrechten Übergänge sind dadurch charakterisiert, dass sich der Kernabstand nicht ändert, beziehungsweise deren Wahrscheinlichkeitsdichten $|\psi_1|^2$ und $|\psi_2|^2$ maximal sind [59]. In Abbildung 2.5 sind die Potentialkurven elektronischer Übergänge dargestellt und werden in den nachfolgenden Abschnitten näher erläutert.

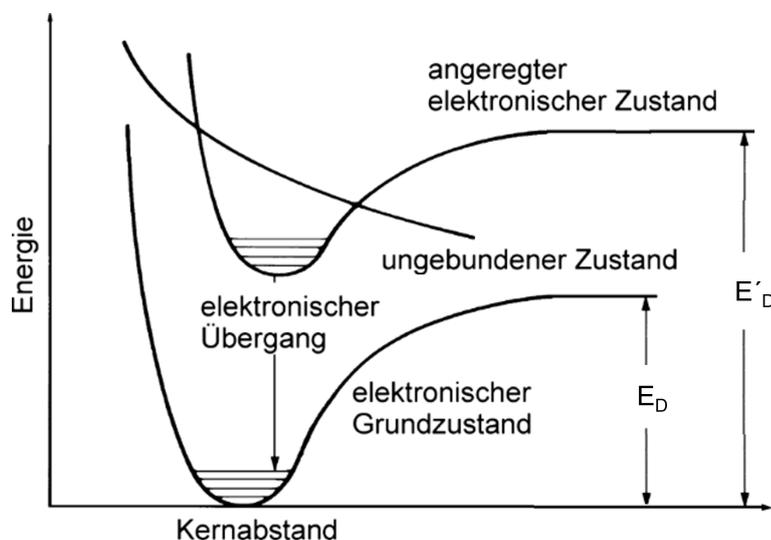


Abbildung 2.5: Potentialkurven für den elektronischen Grundzustand und den angeregten Zustand von Molekülen. E_D und E'_D sind die Dissoziationsenergien. Geändert übernommen aus [34]. Copyright (2018) SpringerNature.

Einphotonen-Anregung

Von einer Einphotonen-Anregung wird dann gesprochen, wenn zur Anregung eines Moleküls nur ein Photon benötigt wird. Im Fall, dass der angeregte Zustand ungebunden ist, dissoziiert das Molekül direkt innerhalb von 10^{-14} s bis 10^{-13} s. In dieser kurzen Zeit sind Relaxationsprozesse und Energieübertragung in der Gasphase unwahrscheinlich. Bei einem gebundenen angeregten elektronischen Zustand ist eine Dissoziation nur für Photonenenergien von $h\nu \geq E'_D$ beobachtbar. In vielen Fällen tritt aber auch spontane Dissoziation auf, bei der die Energie $h\nu \leq E'_D$ ist. Entweder folgt ein Übergang von dem ursprünglich angeregten Zustand in einen ungebundenen Zustand oder in einen gebundenen Zustand, dessen Dissoziationsenergie sich unterhalb der Energie des ursprünglich angeregten Zustands befindet. Außerdem kann eine Dissoziation erfolgen,

ohne dass ein Elektron in den angeregten Zustand übergeht und die Energie der Photonen $h\nu \geq E_D$ beträgt. Das Elektron fällt wieder in den Grundzustand zurück und das Molekül dissoziiert. Diese Übergänge treten besonders bei größeren Molekülen auf, deren gemischte Zustände sich schneidende Potentialkurven ergeben. Typische Zeiten für die spontane Dissoziation liegen zwischen 10^{-12} s und 10^{-6} s. Für einen erfolgreichen Anregungs-/Dissoziationsprozess ist es wichtig, mit der Emissionswellenlänge des Lasers möglichst gut das Maximum des Dissoziationsübergangs zu treffen [13, 129]. Dieser Übergang wird in Abschnitt 4.3 spektroskopisch untersucht.

Mehrphotonen-Anregung

Die Anregung elektronischer Übergänge mit Hilfe eines Mehrphotonenprozesses eröffnet neue Möglichkeiten der Anregung beziehungsweise Dissoziation von Molekülen im Hinblick auf eine effizientere Nutzung der Laserstrahlung bei einer bestimmten Wellenlänge oder für eine größere Vielfalt an Prekursoren. Falls die Photonenenergie kleiner ist als die Energiedifferenz zwischen dem ersten optisch angeregten Zustand und dem Grundzustand, kann nur eine kohärente Zwei-Photonen-Absorption auftreten.

Findet der erste Übergang vom Grundzustand in einen angeregten Zustand statt, kann ein zweites Photon zur Dissoziation führen. Die Photonenenergien können dabei unterschiedlich sein. Dieser Prozess wird als sequentielle Zwei-Photonen-Absorption bezeichnet [13]. Das Phänomen der Zwei-Photonen-Absorption wurde 1931 von MARIA GOEPPERT-MAYER in ihrer Dissertation theoretisch hergeleitet [76]. Dazu wird zunächst die Wahrscheinlichkeit dafür berechnet, dass ein angeregtes Atom seine Anregungsenergie in zwei Lichtquanten abgibt, deren Energien zusammengenommen der Anregungsenergie entsprechen. Dieser Prozess funktioniert auch umgekehrt, sodass zwei Lichtquanten ein Atom anregen. Die Häufigkeit dieser Simultanabsorption ist proportional zu der Anzahl der Atome, die sich im Grundzustand befinden. Die Intensität des Lichts muss zur erfolgreichen Anregung mindestens den quadratischen Betrag der Intensität bei der Einzelabsorption aufweisen. Das Atom geht unter Absorption eines Photons mit der Frequenz ν vom Grundzustand in einen Zwischenzustand und von dort unter Absorption eines weiteren Photons in den Endzustand über.

Durch die Entwicklung von Lichtquellen mit besonders hoher Intensität wie Lasern konnte diese theoretisch beschriebene Anregung nachgewiesen und darüber hinaus die Anregung eines Atoms mit mehreren Photonen beobachtet werden [67]. Allgemein gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit P_{nm} folgende Gleichung, wobei σ der quantenmechanische Wirkungsquerschnitt, I die Intensität des eingestrahlenen Lichts und N die Anzahl der besetzten Niveaus im Grundzustand angeben. Der quantenmechanische Wirkungsquerschnitt ist von den beteiligten Energieniveaus und dem Material abhängig:

$$P_{nm} \propto \sigma_{n,m}^{(N)} \cdot I^N \cdot N_m \quad (2.12)$$

Im Experiment müssen die Photonen räumlich und zeitlich sehr stark konzentriert werden, weil der quantenmechanische Wirkungsquerschnitt sehr klein ist, um eine 2PA auszulösen. Dies kann z. B. durch Fokussierung ultrakurzer Pulse mit einem Mikroskopobjektiv hoher numerischer Apertur erfüllt werden. Mit Hilfe eines Ti:Sa-Lasers kann eine sehr hohe Photonendichte zentral im Fokuspunkt erzeugt werden, womit

die die Wahrscheinlichkeit für eine Zwei-Photonen-Absorptionsreaktion dort sehr viel größer als in den Randbereichen der transversalen Mode ist. Mit diesem Ansatz wird die Auflösung des Systems im Vergleich zu herkömmlichen Lasern verbessert und es können beispielsweise Strukturen unterhalb der optischen Beugungsgrenze erzeugt werden [62, 87].

2.3.3 Diffusion

Die Prekursormoleküle und ihre Liganden bewegen sich aufgrund ihrer thermischen Energie ungerichtet in der Prozesskammer. Dies kann niedrigere Abscheideraten (siehe auch Unterabschnitt 2.3.7) und eine Verbreiterung der Strukturgröße verursachen. Diffusion findet statt, wenn die Konzentration eines gelösten Stoffs, der Druck eines Gases, der Partialdruck eines Bestandteils eines Gasgemischs oder allgemein wenn die Teilchenzahldichte n von Ort zu Ort verschieden ist. Dieser Vorgang wird erst bei völligem Ausgleich des Konzentrationsunterschieds beendet. Je höher dieser Konzentrationsunterschied ausfällt, desto stärker ist die Diffusion. Dieser Zusammenhang kann wie folgt im 1. Fick'schen Gesetz ausgedrückt werden:

$$\vec{j}_n = -D \text{ grad } n \quad (2.13)$$

Die Teilchenstromdichte \vec{j}_n ist ein Vektor, dessen Betrag die Anzahl an Teilchen wiedergibt, die pro Sekunde durch die Flächeneinheit treten. Der Diffusionsstrom ist so definiert, dass er immer in die Richtung fließt, in der n am schnellsten abnimmt. Der Diffusionskoeffizient D ergibt sich in der Gasphase wie folgt:

$$D = \frac{1}{3} v l_m \quad (2.14)$$

Die durchschnittliche geradlinige Wegstrecke, die ein Gasteilchen ohne Zusammenstoß mit anderen Gasteilchen zurücklegen kann, wird mittlere freie Weglänge genannt. Für Zusammenstöße gleichartiger Teilchen gilt für die mittlere freie Weglänge:

$$l_m = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p \cdot d_m^2} \quad (2.15)$$

l_m hängt somit linear von der absoluten Gastemperatur T ab und ist umgekehrt proportional zu dem Druck p und dem mittlerem Durchmesser d_m . k_B ist die Boltzmann-Konstante. Der Druck und die Temperatur haben somit einen direkten Einfluss auf die Diffusion der gasförmigen Moleküle [80]. Für photolytisch dissoziierte Silberatome mit einem Radius von 160 pm und der vereinfachten Annahme, dass das Atom nur mit anderen Silberatomen zusammenstößt, lässt sich eine mittlere freie Weglänge von etwa 318 μm ($p=120 \text{ Pa}$; $T=313,15 \text{ K}$) berechnen. In der Gasphase existieren jedoch ebenfalls größere Prekursormoleküle, die die mittlere freie Weglänge des Silberatoms nochmal deutlich reduzieren.

Die Diffusion während eines Abscheidungsprozesses wird von einer Reihe an Faktoren bestimmt:

- Art des Prekursors
- Zufluss an neuem Prekursor und somit vom Partialdruck des Prekursors
- Substrattemperatur
- Oberflächenstruktur des Substrats
- Geschwindigkeit möglicher Oberflächenreaktionen

2.3.4 Adsorption

Die Adsorption beschreibt eine Anreicherung eines Stoffs innerhalb einer Phase oder auf einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Die Adsorption lässt sich in eine physikalische (Physisorption) und eine chemische (Chemisorption) unterteilen. Die Adsorptionsprozesse zwischen Gasphase und Oberfläche beruhen für die photolytische Abscheidung auf einer Physisorption der Prekursoren und ihrer Liganden. Dabei findet eine Bindung des Adsorbats durch physikalische Kräfte wie z. B. den Van-der-Waals-Kräften statt. Diese Bindungen sind nicht sehr stark und weisen eine Bindungsenergie von etwa 0,8 eV/Atom auf. Die Physisorption ist ein reversibler Vorgang, da es zu keinen Strukturveränderungen des Substrats oder Adsorbats kommt. Die Adsorption via Physisorption tritt bei allen Gasen unterhalb einer spezifischen kritischen Temperatur auf und ist auch schon bei niedrigen Energien aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergie möglich. Es können sich dabei mehrere Adsorptionsschichten übereinander bilden [11, 60]. Die Menge des Adsorbats, das vom Substrat aufgenommen wird, hängt von der Temperatur, dem Gasdruck und den Materialeigenschaften ab.

2.3.5 Desorption

Die Desorption ist der Umkehrvorgang der Adsorption. Auf einer Oberfläche angelagerte Moleküle können diese unter bestimmten Voraussetzungen wieder verlassen. Sowohl einzelne Liganden als auch die Prekursormoleküle als Ganzes können in die Gasphase desorbieren. Die thermische Desorptionsrate hängt dabei von der Temperatur, der Anzahl der adsorbierten Moleküle und der Desorptionsenergie ab.

2.3.6 Nukleationstheorie

Die Nukleation von Atomen oder Molekülen orientiert sich beim Laserdirektschreiben sehr an den klassischen Wachstumsmechanismen für dünne Filme. Allerdings können zusätzliche Einflüsse durch das einstrahlende Laserlicht auftreten. Der Haftkoeffizient, die Migration von Molekülen und die Desorption von Molekülen auf der Substratoberfläche sind einige Beispiele. Im Idealfall sind nach einer Photoreduktion viele Metallatome in der Umgebung vorhanden. Wenn eine bestimmte kritische Konzentration von Metallatomen vorliegt, findet ein Phasenübergang statt und es bilden sich Nukleationskeime aus. Diese Nukleationszentren wachsen aufgrund von Moleküldiffusion, Ostwald Reifung

und Aggregation [96, 113]. Die Größenverteilung der Partikel beeinflusst die Oberflächenbeschaffenheit (Rauheit und Porosität) der Strukturen. Außerdem beeinflussen Nukleations- und Wachstumsraten die Fertigungsgeschwindigkeit.

Neben direkter Photoreduktion durch Ladungsübertragung zwischen Ligand und Metall gibt es einige weitere photoinduzierte Reduktionsmittel wie Photokatalysatoren, Photoinitiatoren, Nanopartikel oder Reduktionsmittel mit angeregten Zuständen. Nach der Anregung des Moleküls findet eine thermische oder optische Energieabgabe statt. Für eine Reduktion ist ein Elektronenübergang notwendig. Dabei spielen die Geschwindigkeit und Quantenausbeute des Elektronentransfers eine relevante Rolle, weil durch diese Parameter die Prozessgeschwindigkeit des Laserdirektschreibens vorgegeben wird. Bei einer radikalischen Reduktion werden Radikale mit leicht gebundenen Elektronen und niedrigem Reduktionspotenzial gebildet. Das Elektron kann in diesem Fall zum Metallatom tunneln.

Wenn das Substrat absorbierend auf die einfallende elektromagnetische Strahlung wirkt, wird die Oberfläche im Bereich des Fokuspunkts erhitzt und die Prekursor-Moleküle thermisch dissoziiert. Dabei bilden sich Cluster aus, die wiederum als Nukleationszentren für weitere Moleküle dienen. Die Nukleationszeit ist meist kleiner als die Belichtungszeit. Die thermische Leitfähigkeit und Reflektivität der Nukleationskeime haben einen Einfluss auf den weiteren Nukleationsprozess.

Bei optisch transparenten Substraten kann die Nukleation von der Oberflächenqualität abhängig sein. Oberflächendefekte absorbieren das Laserlicht und begünstigen den Start der Nukleation an solchen Stellen. Adsorbierte Moleküle können aufgrund ihrer hohen Konzentration an der Substratoberfläche durch das Laserlicht angeregt oder dissoziiert werden und Nukleationskeime bilden. Diese Cluster absorbieren wiederum das Laserlicht und es kommt zu einem thermischen Abscheideverfahren. Der Dissoziationsgrad der adsorbierten Prekursor-Moleküle und deren Lichtabsorption ist abhängig von der Wellenlänge. Die Abscheidung erfolgt also nicht über die optischen und thermischen Eigenschaften des Substrats, sondern ist abhängig von den Prekursor-Eigenschaften. Die Nukleationszeit ist gegenüber der Nukleation von Molekülen auf absorbierenden Substraten für diesen Prozess erhöht.

In der photolytischen Gasphasenabscheidung bevorzugen aufgespaltene Moleküle eine Anreicherung an diesen Nukleationskeimen und begünstigen ein gezieltes Wachstum. Die Diffusionslänge auf der Oberfläche ist $l \approx \sqrt{2D_i t_v}$, wobei D_i der Diffusionskoeffizient auf Oberflächen und t_v die durchschnittliche Verweilzeit auf dem Substrat darstellt. Sollte ein Atom im Umkreis von $r \leq r_n + l$ auf das Substrat auftreffen, wird dieses vom Nukleationskeim aufgenommen. r_n stellt dabei den Radius eines stabilen Keims dar. Die Haftwahrscheinlichkeit für Gasphasenmoleküle ist in diesem Umkreis im Vergleich zum restlichen Substrat erhöht. Atome, die außerhalb dieses Radius auf die Oberfläche treffen, desorbieren wieder. Voraussetzung für diesen Ansatz sind Atome, die von sich aus stabile Nukleationskeime bilden. Eine ungerichtete Abscheidung wird durch diesen Ablauf unterdrückt [13].

2.3.7 Ratenmodell für Prekursordeposition

Die Deposition von Molekülen und Atomen an Oberflächen lässt sich durch ein Ratenmodell beschreiben. Die Laserleistung hat Einfluss darauf, welcher Abscheidungsprozess (photolytisch oder pyrolytisch) dominant ist. Bei hohen Laserleistungen findet zunächst eine photolytische Zersetzung der adsorbierten Schicht statt, bevor durch die abgeschiedene Metallschicht das Laserlicht absorbiert wird und ein pyrolytischer Prozess mit hohen Depositionsraten einsetzt. Bei niedriger Laserleistung und niedrigem Gasdruck ist die Wachstumsrate des pyrolytischen Prozesses typischerweise durch die Dissoziation der Ausgangsmoleküle begrenzt. Bei hohen Laserleistungen und hohem Gasdruck ist die Abscheidungsrate diffusionsbegrenzt und abhängig vom Transport der Teilchen in die Reaktionszone hinein und aus dieser hinaus. Die Dauer der photolytischen Deposition, vor einer ersten pyrolytischen Abscheidung, korreliert in einem solchen hybriden Abscheidungsprozess ebenfalls mit der Laserleistung. Mit steigender Laserleistung sinkt die Dauer der photolytischen Abscheidung, respektive setzt die pyrolytische Abscheidung früher ein. Für niedrige Laserleistungen wird ausschließlich ein photolytischer Effekt in der adsorbierten Phase beobachtet, der bis zu einem bestimmten Grenzwert der Laserleistung (materialabhängig) in der Rate ansteigt. Bei höheren Intensitäten wird die Oberfläche durch die Laserleistung stark erwärmt und die adsorbierte Schicht, in der die photolytische Reaktion hauptsächlich stattfindet, beginnt zu desorbieren, wodurch die Photolyse der an der Oberfläche adsorbierten Moleküle unmöglich wird. Dies führt zu einer Verringerung der Abscheiderate. Bei noch höheren Laserstrahlintensitäten ist man im hybriden Abscheidebereich, wobei hier die photolytische Aufspaltung der Moleküle in der Gasphase überwiegt [17].

Bei photolytischen Depositionsprozessen werden sowohl Moleküle aus der Gasphase als auch aus der adsorbierten Schicht abgeschieden. Die Deposition findet im Fokuspunkt mit der Größe w_0 eines Laserstrahls statt. Folgende Gleichung gibt die Leistungsdichte eines Laserstrahls bei einem gaußförmigen Strahlprofil an einem Punkt im Abstand r_0 zur Strahlachse an:

$$P(r_0, w_0) = \frac{2P_L}{\pi w_0^2} \exp(-2r_0^2/w_0^2) \quad (2.16)$$

Hier steht P_L für die Gesamtlaserleistung. Im Zentrum des Fokusbereichs ($r_0 = 0$) kann die Depositionsrate analytisch beschrieben werden. Bei kleinen Depositionsraten entsteht kein Mangel an Prekursormolekülen, weshalb die Depositionsrate R_a , in Atome/cm²s, aus der adsorbierten Schicht wie folgt beschrieben werden kann:

$$R_a(r_0, w_0) = \frac{N_a \sigma_a}{h\nu} P(r_0, w_0) = \frac{2N_a \sigma_a}{\pi h\nu w_0^2} P_L \exp\left(-\frac{2r_0^2}{w_0^2}\right) \quad (2.17)$$

$$R_a(r_0 = 0, w_0) = \frac{2N_a \sigma_a P_L}{\pi h\nu w_0^2} \quad (2.18)$$

Hier ist σ_a der Dissoziationsquerschnitt der Moleküle in der adsorbierten Schicht, $h\nu$ steht für die Energie der Photonen und N_a ist die Oberflächendichte der Prekursormoleküle auf der Substratoberfläche.

Für eine Abscheidung aus der Gasphase wird die Ratengleichung durch Transportbedingungen und Kammergröße beeinflusst. Dabei wird über das zylindrische Volumen oberhalb der Substratoberfläche integriert, um alle photolytischen Zersetzungsprozesse in diesem Volumen für den Depositionsprozess zu berücksichtigen. Mit der Dissoziationsrate $\dot{\rho}_g$, in Atome/cm³s, ergibt sich die Depositionsrate für niedrigen Druck zu:

$$\dot{\rho}_g = \frac{N_g \sigma_g}{h\nu} P(r) \quad (2.19)$$

$$R_g(r_0, w_0) = \frac{\alpha}{4\pi} \int dV \dot{\rho}_g \frac{\cos\theta}{d^2} e^{-d/l} \quad (2.20)$$

Hier ist N_g die Konzentration der Moleküle in der Gasphase, σ_g der Dissoziationsquerschnitt der Moleküle in der Gasphase und α ist die Anhaftungswahrscheinlichkeit eines auf das Substrat auftreffenden Metallatoms. In Zylinderkoordinaten stellt r den Abstand zur Achse, ϕ den Winkel in der Basisebene und der Abstand d die Strecke zwischen dem beteiligten Volumenelement in der Gasphase und der Deposition an Punkt r_0 dar. Der Winkel θ wird zwischen dem beteiligten Volumenelement und einer Senkrechten, die durch den Punkt der Deposition r_0 verläuft, aufgespannt. Die mittlere freie Weglänge eines Metallatoms l ist verglichen mit der Größe des Fokaldurchmessers w_0 groß. Daher kann mit $l \gg w_0$ der exponentielle Term als $e^{-d/l} \approx 1$ genähert werden und die Depositionsrate kann wie folgt beschrieben werden:

$$R_g(r_0, w_0) = \frac{\alpha N_g \sigma_g P_L}{2\pi^2 h\nu w_0^2} \int d\phi \int dz \int r dr \frac{z}{d(r_0)^3} \exp(-2r^2/w_0^2) \quad (2.21)$$

$$R_g(r_0 = 0, w_0) = \frac{\alpha N_g \sigma_g P_L}{2\sqrt{2\pi} h\nu w_0} \quad (2.22)$$

Die Lösung des Integrals ist für $r_0 \neq 0$ aufgrund geringer Symmetrie, verursacht durch das gaußförmige Gaußprofil des Laserstrahls, schwierig. Wenn man nur R_g in Abhängigkeit von w_0 betrachtet, kann für R_g im Zentrum des Fokus eine analytische Lösung gefunden werden (siehe Gleichung 2.22).

Die Depositionsrate weist also eine Abhängigkeit von $R_a \sim w_0^{-2}$ und $R_g \sim w_0^{-1}$ zur Fokusgröße auf. Die Größe des Fokaldurchmessers w_0 geht nur linear in Gleichung 2.22 mit ein, weil davon ausgegangen wird, dass nur Atome im Abstand von w_0 zur Oberfläche zum Wachstum beitragen. Mit der Näherung, dass $\sigma_g \sim \sigma_a$ und $\alpha = 1$ gilt und man die Abscheiderate für niedrige Laserleistungen und Gasdrücke betrachtet, ergibt sich der relative Anteil von Gasphasen- zu Oberflächenabscheidung zu:

$$\frac{R_g}{R_a} \approx \frac{r_0 N_g}{N_a} \quad (2.23)$$

Es ist anzunehmen, dass die Konzentration der Gasmoleküle deutlich geringer ist als die der adsorbierten Moleküle ($N_g \ll N_a$). Die Gasphasenreaktion sollte nach Gleichung 2.23 nur bei großen Fokaldurchmessern dominieren. Aus Gleichung 2.18 und Gleichung 2.22 ist erkennbar, dass die Depositionsrate linear von der Laserleistung abhängt. Weiterhin sind N_a und N_g proportional zum Partialdruck, weshalb die Depositionsrate auch dazu eine lineare Abhängigkeit aufweist. Falls mehr als ein Photon zur photolytischen Zersetzung des Prekursormoleküls benötigt wird, kann die Depositionsrate in der adsorbierten

Phase höher als in der Gasphase sein. Dies liegt daran, dass ein einfach angeregtes Prekursormolekül aus der Reaktionszone heraus diffundieren kann, während es in der adsorbierten Phase durch Physisorption an die Oberfläche gebunden ist. Durch Physisorption des Prekursormoleküls an die Oberfläche kann sich außerdem die Absorptionsbande des adsorbierten Prekursormoleküls verschieben und höhere Abscheideraten verursachen [17]. Eine weitere, aber unwahrscheinliche Limitierung für hohe Laserleistungen ist, dass die Depositionsrate aufgrund einer zu geringen Anzahl an vorhandenen Molekülen in der Gasphase und in der adsorbierten Phase begrenzt wird [13, 97, 127].

3 Aktueller Forschungsstand des additiven Druckens von Metallen

In den folgenden Kapiteln soll der aktuelle Stand der Technologien vorgestellt werden, deren Prinzip dem Laserdirektschreiben metallischer Nanostrukturen aus der Gasphase ähneln oder partiell identisch sind. Dies dient als Grundlage für einen Vergleich der Technologien untereinander. Es wird sich auf die Vorstellung der Verfahren konzentriert, mit denen eine metallische Abscheidung möglich ist, ohne weitere Zwischenschritte wie eine nachgehende galvanische Metallisierung von Polymerstrukturen [100].

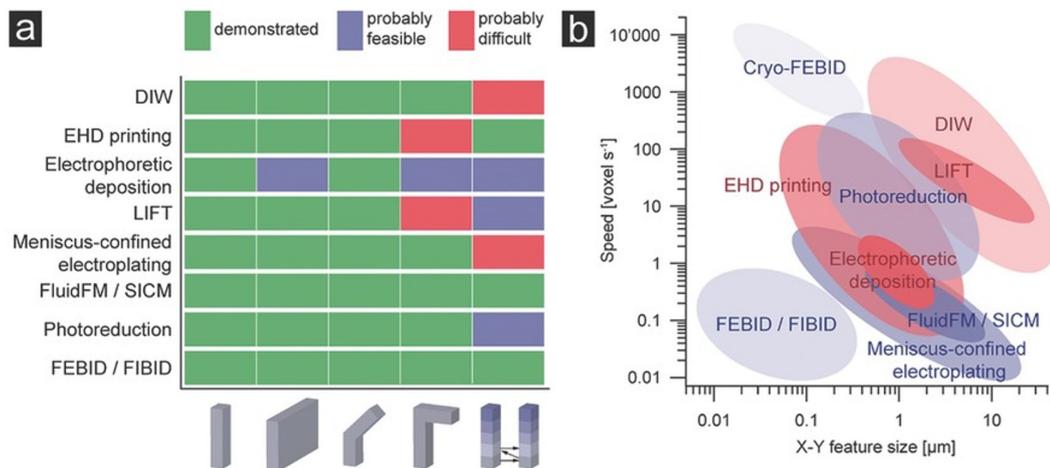


Abbildung 3.1: (a) Grafische Darstellung verschiedene Geometrien, die mit den angeführten Prozessen möglich sind. Grün zeigt an, dass der jeweilige Grundbaustein bereits demonstriert wurde. Blau steht für Bausteine, die höchstwahrscheinlich machbar sind. Rot signalisiert, dass davon ausgegangen wird, dass die Technik kaum in der Lage sein wird, den entsprechenden Baustein herzustellen. (b) Schreibgeschwindigkeit im Vergleich zur x-y-Strukturgröße aller Technologien. Die Geschwindigkeit wurde auf die Voxelgröße normiert. Nachdruck mit Genehmigung von Hirt et al. [57]. Copyright (2017) Wiley.

Weitere Verfahren, mit denen metallische Mikrostrukturen erzeugt werden können, die der Vollständigkeit halber genannt werden sollen, auf die jedoch nicht näher eingegangen wird, weil deren Prinzip keine Überschneidungen mit dem neu vorgestellten Verfahren besitzen, sind im Folgenden genannt: Der elektrohydrodynamische Strahldruck, der Inkjet-Druck, der selektive Schichtübertrag, die lokale elektrophoretische Abscheidung, die meniskusbegrenzte galvanische Abscheidung und die Elektroplattierung [2, 57, 101].

In Abbildung 3.1 werden diese Technologien hinsichtlich erreichbarer Strukturgröße, -geometrie und Schreibgeschwindigkeit miteinander verglichen. Die vorgestellten Drucktechniken erlauben es Eigenschaften von Materialien auszunutzen, die erst im Nanometerbereich auftreten, wie z. B. plasmonische Effekte. Weitere Anwendungen sind denkbar in der oberflächenverstärkten Ramanstreuung von metallischen Mikrostrukturen [37]. Der neue Technologieansatz des Laserdirektschreibens metallischer Nanostrukturen mittels 2PA weist Überschneidungen mit der elektronenstrahlbasierten Abscheidung, der photolytischen Abscheidung aus der Gasphase mittels 1PA und der Photoreduktion mittels 2PA aus einer Flüssigkeit auf. Die genannten Verfahren werden in den nachfolgenden Abschnitten näher erläutert.

3.1 Direktschreiben metallischer Nanostrukturen

Die Erzeugung von 3D-Nanostrukturen mittels 2PA in Fotoresists (z. B. SU8 oder Ormoce-re) ist seit einigen Jahren bekannt und hat sich mittlerweile in vielen Forschungszweigen als Schlüsseltechnologie zur Erzeugung kleinster Strukturen im sub- μm -Bereich etabliert. In Deutschland sind die Firmen Nanoscribe und Multiphoton Optics die großen Player auf dem Gebiet und auch international sehr bekannt. Die auf diese Weise hergestellten Nanostrukturen können in einem Folgeschritt mittels stromloser Galvanik metallisiert werden (z. B. mit Silber). Diese Nachbehandlung der Struktur ist sehr aufwendig und erfordert viele Prozessschritte [99, 100]. Es wurden Silbernanostrukturen mit minimaler Strukturgröße von 300 nm innerhalb einer Polymermatrix mittels 2PA erzeugt [120]. Dabei kommen wässrige Lösungen zum Einsatz, welche Silbernitrat und Polyvinylpyrrolidon (PVP) enthalten aber gänzlich ohne Nanopartikelkeime oder Farbstoffe auskommen. Das PVP kontrolliert den Reduktionsprozess der Silberionen sowie deren Lokalisierung und wirkt als Stützmatrix für die Metallnanostrukturen. Mit dieser Methode können sogar monokristalline Silbernanopartikel definierter Geometrie abgeschieden werden [121]. Der Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die fehlende Funktionalisierbarkeit der Metalloberfläche für plasmonische Sensorik aufgrund der Einbettung in eine Polymermatrix. Silbernanostrukturen mit Strukturgrößen bis herunter zu 120 nm wurden bereits aus der Flüssigphase (Silbernitrat in wässriger Lösung) abgeschieden [87]. Auch hier wird das Silber aus in wässriger Lösung befindlichem Silbernitrat reduziert, wobei zur Erhöhung des 2PA-Querschnitts Coumarin 440 als Farbstoff der Lösung beigemischt wurde. Ähnliche Experimente zeigten, dass die minimal erreichbare Strukturgröße von der verwendeten Wellenlänge abhängt, was einer erhöhten Fotosensitivität bei kürzeren Wellenlängen und der daraus resultierenden Reduzierbarkeit der Intensität zugeschrieben wurde [22]. So konnten kleinste Strukturen von etwa 20 nm Größe erzeugt werden, was deutlich unterhalb des beugungsbegrenzten Limits des optischen Aufbaus liegt. Dreidimensionale Strukturen konnten aus der Flüssigphase mit vergleichsweise hohen Schreibgeschwindigkeiten von bis zu 1 cm/s erfolgreich abgeschieden werden [122, 124]. Bei der Abscheidung aus der Flüssigphase muss jedoch stets eine Benetzung des Substrats erfolgen, was insbesondere bei bereits vorstrukturierten Funktionssubstraten (z. B. Wafer) aufwendig und mit zusätzlichen Reinigungsschritten verbunden ist.

Die Abscheidung von Metallnanostrukturen aus der Gasphase mittels 2PA ist noch nicht dokumentiert. Allerdings konnten mittels Ein-Photonen-Absorption bereits in der 90er Jahren Aluminium-Mikrostrukturen aus der Gasphase hergestellt werden, basierend auf Trimethylamin Alan (TMAA) Prekursoren [72]. Die kleinsten Strukturen, die mit dieser Methode erzielt wurden, lagen im Bereich von 10 μm . Dabei kam zur photolytischen Dekomposition des Prekursors ein Ar^+ -Ionenlaser mit einer Wellenlänge von 514,5 nm zum Einsatz. Unter Zuführung von Sauerstoff als zusätzliches Prozessgas konnten mit der gleichen Methode sogar Aluminiumoxidstrukturen generiert werden, wobei neben einer Wellenlänge von 514,5 nm auch die Wellenlänge von 488 nm eingesetzt wurde [73]. Später wurde die gleiche Technik auch auf Mn/Ga- und Co/Ga-Legierungen übertragen [81].

Alternative Technologien zum Direktschreiben von Nanostrukturen stellen die Abscheideverfahren mit fokussierten Elektronen oder Ionenstrahlen dar. So konnten z. B. mittels FIBID diamantartige amorphe Kohlenstoffstrukturen mit einer Strukturauflösung im Bereich von 100 nm durch CVD aus der Gasphase sowie in jüngerer Zeit auf gleiche Weise Gold-Nanostrukturen aus organischen Prekursoren erzeugt werden [78, 106]. Diese Verfahren bedürfen allerdings eines größeren technologischen Aufwands, da ein Hochvakuum erzeugt werden muss und die Strahlquellen teurer sind als die bei der 2PA verwendeten fs-Oszillatoren.

3.2 Elektronenstrahlinduzierte Abscheidung

Das elektronenstrahlinduzierte Schreiben von dreidimensionalen Nanostrukturen benötigt keine zusätzlichen Prozessierungsschritte und ist im Nanometerbereich nicht durch technische Vorgaben wie Wellenlänge oder Düsendurchmesser bei der Abscheidung nach unten limitiert. Die Strukturgrößen die mit FEBID erreicht werden können, liegen im Bereich von 20 nm bis 60 nm. Das System zur Abscheidung von diesen Strukturen besteht aus einem Rasterelektronenmikroskop (REM) und einem Injektionssystem für das Prekursorgas. Das Reservoir für den Precursor muss dabei temperaturgeregelt sein und die Moleküle mit einer Düse in die Nähe der zu beschreibenden Oberfläche transportieren. Das Substrat sollte elektrisch leitfähig sein, um eine statische Aufladung während des Schreibprozesses zu verhindern [57]. Das Arbeitsregime des Systems wird durch zwei

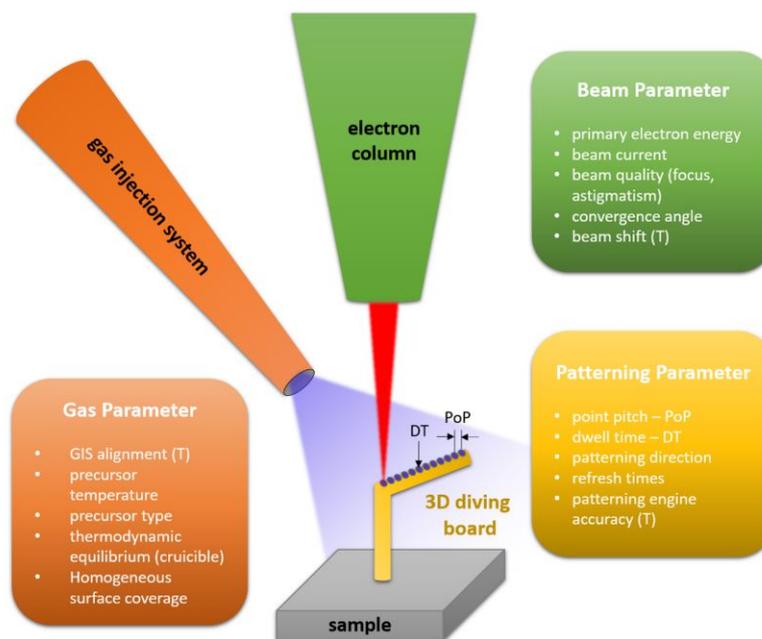


Abbildung 3.2: Dargestellt sind sich beeinflussende Parameter, die beim Abscheiden von Molekülen mittels FEBID berücksichtigt werden müssen. Nachdruck mit Genehmigung von [98]. Copyright 2018 American Chemical Society.

Randbedingungen vorgegeben. Zum einen durch die maximale Anzahl an verfügbaren Elektronen, die die Precursormoleküle aufspalten und zum anderen durch die Anzahl der vorhandenen Precursormoleküle, die durch den Elektronenstrahl dissoziiert werden können. Im normalen Betrieb wird das Wachstum der Strukturen durch einen Mangel an Precursormolekülen bestimmt und ist damit abhängig von der Adsorptionsrate und der Diffusion der Moleküle. Eine Änderung an einer der Komponenten im System (Gasinjektion, Druck, Precursortyp, uvm.) beeinflusst die Balance zwischen vorhandenen Elektronen und Precursormolekülen und somit das Arbeitsregime (siehe Abbildung 3.2). Der Druck in der Reaktionskammer sollte einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten, damit die Elektronen an ihrem Bestimmungsort ankommen und nicht vorher schon absorbiert

werden. Zur Erzeugung komplexer dreidimensionaler Strukturen ist es erforderlich den Elektronenstrahl sauber im Reaktionsraum zu führen. Dafür werden piezoelektrische Nanopositioniersysteme verwendet, die eine Positionierung des Strahls von unter 1 nm Genauigkeit ermöglichen.

Die gewählte Stromstärken des Elektronenstrahls beeinflusst ebenfalls, inwiefern eine Abscheidung stattfindet. Hochaufgelöste Strukturen benötigen niedrige Stromstärken, sodass im besten Fall zu wenige Elektronen vorliegen und eine Überzahl an Prekursor-molekülen vorhanden ist, um die Oberfläche des Substrats gut zu bedecken. Ist dies der Fall, hat die Richtung des Gasflusses keinen Einfluss auf die abgeschiedenen Strukturen, wie es im umgekehrten Fall bereits beobachtet wurde [125]. Zu hohe Ströme verursachen außerdem Abscheidungen unter und neben der freistehenden Struktur. Je niedriger die Energie des Primärstrahls (1 - 30 keV), desto geringer werden diese Nebenabscheidungen und die laterale Auflösung verbessert sich. Der Elektronenstrahl selbst hat einen Durchmesser von ungefähr 1 bis 10 nm, allerdings verursachen vor- und rückgestreute Elektronen und Sekundärelektronen eine Verbreiterung der Abscheidung. Besonders die Sekundärelektronen sind aufgrund ihrer Energie für die Abscheidung von Prekursormolekülen relevant. Der Strahlfokus und Astigmatismus haben einen Einfluss auf die Wachstumsrate senkrecht zum Substrat. Daher werden immer Referenzstrukturen geschrieben, um im Nachhinein beurteilen zu können, ob diese Parameter stimmen.

Die Wahl des Prekursors hat einen großen Einfluss auf die weiteren Prozessparameter und für jeden Prekursor gibt es unterschiedliche Parametersätze beziehungsweise Arbeitsregime. Die am häufigsten genutzten Prekursoren sind organometallische Moleküle und Acetylacetonate. Die Wachstumsrate von FEBID liegt bei einigen 10 nm pro Sekunde und ist proportional zur Dissoziierungsrate der adsorbierten Prekursormoleküle, welche selbst eine Funktion der Oberflächendichte der Moleküle und Elektronen ist [57]. Eine signifikante Steigerung der Schreibgeschwindigkeit kann durch Verwendung von einem flüssigen Prekursor erreicht werden, was cryo-FEBID genannt wird. Eine weitere Möglichkeit zur Erreichung höherer Schreibgeschwindigkeiten ist die Erhöhung der Prekursorrate durch Justierung der Ventile, die Verwendung eines inerten Trägergases oder die Erhöhung der Prekursor-temperatur. Eine Veränderung der Temperatur beeinflusst dabei nicht nur die Flussrate, sondern auch die Verweildauer, die mittlere freie Weglänge und den Haftkoeffizienten der Moleküle. Eine Verringerung der Temperatur führt zu kleineren Strukturgrößen zu Lasten des Volumenwachstums [98].

Das Schreiben von Nanostrukturen mit einem fokussierten Ionenstrahl funktioniert ähnlich wie das elektronenstrahlbasierte Schreiben. Die Depositionsrate ist aufgrund der höheren Masse der Ionen gegenüber den Elektronen allerdings höher. Außerdem ist die Eindringtiefe der Ionen geringer, was es vereinfacht dreidimensionale Strukturen zu erzeugen [15]. Das elektronenstrahlbasierte Schreiben ist nicht nur auf flache Oberflächen limitiert, sondern kann auf vorstrukturierten Oberflächen angewendet werden. Weiterhin sind durch eine exakte Kontrolle des Elektronenstrahls komplizierte Abscheidungsmuster generierbar [39, 126].

3.3 Laserinduzierte Gasphasenabscheidung

Laserinduzierte Gasphasenabscheidung (LCVD) kann zur Erzeugung von Mikrostrukturen, aber auch bei großflächigen Dünnschichten aus der Gas- oder der kondensierten Phase benutzt werden. Die Zersetzung der Prekursormoleküle kann dabei thermisch (pyrolytisch) oder optisch (photolytisch) aktiviert werden. Eine Kombination beider Prinzipien tritt auch häufig auf. Eine Reaktion kann beispielsweise photochemisch beginnen und dann pyrolytisch fortgesetzt werden. Abgeschiedene Strukturen weisen je nach Art der Aktivierung Unterschiede in der Morphologie der Abscheidung und der Abscheidungsrate als Funktion von Laserleistung, Wellenlänge und Substratmaterial auf [13]. Die Belichtung mit dem Laser kann dabei in der umgebenden Gasatmosphäre oder direkt auf der Substratoberfläche stattfinden [13, 112]. Im Folgenden wird nur der Prozess der photolytischen Abscheidung näher betrachtet, weil dies der angestrebte Prozess in den Abscheidungsprozessen, die durchgeführt werden, sein soll.

3.3.1 Photolytische Abscheidung

Die photolytische laserinduzierte chemische Gasphasenabscheidung kann im einfachsten Fall durch eine 1PA mit ultraviolettem Licht erfolgen. Dabei findet die Reaktion sowohl in der Gasphase als auch an der Oberfläche des Substrats statt. Die in der Gasphase erzeugten Atome scheiden sich bevorzugt in den belichteten Gebieten ab. Dabei werden die Moleküle elektronisch oder vibronisch angeregt, sodass diese dissoziieren. Die Wechselwirkung von Photonen mit dem Substrat kann Photoelektronen aus metallischen Oberflächen lösen, Elektronen-Loch-Paare in Halbleitern oder Oberflächenpolaritonen erzeugen [13, 54]. Die Abscheidung korreliert dabei linear mit der Intensität des Laserstrahls. Die Nukleation der Atome an der Substratoberfläche unterliegt einem gewissen Grenzwert, unter dem keine Abscheidung möglich ist. Die Abscheidungsrate ist nach oben hin durch die im Gas vorhandene Anzahl an Prekursormolekülen limitiert. Diese Grenze verschärft sich, wenn zusätzlich ein Puffergas verwendet wird, da die Konzentration an Prekursormolekülen dadurch abnimmt. Ein Gasstrom, der neue Moleküle in die Reaktionszone spült, kann für eine höhere Abscheidungsrate sorgen [13].

Die Abscheidung photolytisch zersetzter Moleküle erhöht die Auflösung der Strukturen zu Lasten der Reinheit [14]. Derartige Verunreinigungen beeinflussen die physikalischen Eigenschaften, wie z. B. die Leitfähigkeit, des abgeschiedenen Materials. Durch ein Aufheizen des Substrats können diese Verunreinigungen beseitigt werden. Die Abscheidungsrate ist abhängig von der Absorption des Laserlichts durch die Moleküle. Je höher die Absorption, desto mehr Moleküle können zersetzt werden. Die optische Absorptionsgrenze von Photonen an den Prekursormolekülen liegt bei etwa 375 nm. Abscheidungen mit höherer Wellenlänge sind meistens thermischer Art [112]. Durch das Verdampfen des Precursors kann dieser in der ganzen Kammer und auch am Eintrittsfenster kondensieren, was einen kontrollierten Prozess behindert. Die Abscheidungsrate für eine photolytische Zersetzung der Moleküle ist niedriger als für eine pyrolytische.

Typische Parameter für eine erfolgreiche Gasphasenabscheidung sind Laserintensitäten zwischen $1 - 10^4 \text{ W/cm}^2$ und Gasdrücke zwischen 0,1 und 100 mbar. Typische Abscheidungsraten liegen zwischen 1 und einigen 100 nm/s. Die Vorteile liegen in einer niedrigen Prozess Temperatur und einer kleineren Einwirkung des Substratmaterials auf die Prozessparameter [13]. Die laterale Auflösung, die in Experimenten mit photolytischer Abscheidung erreicht wurde, liegt bei circa 100 nm. Eine höhere Auflösung kann durch nichtlineare Prozesse, wie die Diffusion und Nukleation von Molekülen an der Oberfläche, die Temperaturabhängigkeit der thermischen Reaktionsrate und die mehrphotoneninduzierte Zersetzung von Prekursoren, gewonnen werden [128]. Ultrakurze Laserpulse können dafür genutzt werden, optische nichtlineare Effekte zu erzeugen und Moleküle durch 2PA anzuregen, ohne einen thermischen Eintrag durch Absorption zu erhalten. Versuche in anderen Gruppen deuten darauf hin, dass die Zersetzung von Prekursormolekülen an der Substratoberfläche aufgrund der höheren Moleküldichte um zwei Größenordnungen höher ist als in der Gasphase [50]. Es wird eine bestimmte Schwellenenergie benötigt, damit eine Anreicherung von Molekülen in der bestrahlten Zone auftritt. Diese liegt im Bereich von einigen Milliwatt [50, 112]. Die Höhe der abgeschiedenen Strukturen liegt in der Größenordnung von 10 nm. Um dickere Schichten zu generieren, müssen Bereiche auf dem Substrat mehrfach belichtet werden. Bei erneuter Belichtung muss beachtet werden, dass sich beispielsweise bereits Metall abgeschieden hat, was angepasste Prozessparameter erfordert. Untersuchungen haben gezeigt, dass die benötigte Laserleistung um 75 % abnimmt [50]. Bei steigender Intensität der Belichtung von Saphirsubstraten wurde beobachtet, dass sich Wolfram bis zu einer Schichtdicke von etwa 10 nm linear abscheidet und ab einem gewissen Zeitpunkt ein Sprung in der Höhe der Abscheidungen zu sehen ist [47]. Dieser Sprung ist auf periodische Oberflächenstrukturen im Nanometerbereich (LIPSS) zurückzuführen, die sich parallel zur Polarisation des Laserlichts ausbilden. Laser-induced periodic surface structures (LIPSS) werden auf eine Wechselwirkung des Laserstrahls mit lokalen Oberflächenplasmonen, die durch das bereits abgeschiedene Material induziert werden, zurückgeführt [18]. Voraussetzung für diesen Vorgang ist eine dünne Metallschicht, in der sich die lokalisierten Oberflächenplasmonen ausbreiten können. Die metallische Schicht entsteht dabei aus an der Substratoberfläche physisorbierten Molekülen [47].

3.4 Laserinduzierte Photoreduktion einer Flüssigkeit

Unter dem Begriff laserinduzierte Photoreduktion ist nach Hirt et al. [57] die Belichtung von metallischen Salzlösungen gemeint. Diese enthalten zusätzlich zu den metallischen Salzen photosensitive Stoffe oder einen Elektronendonator. Die Photonen reagieren oft mit Farbstoffmolekülen und lösen dabei ein Elektron aus. Die Anregung der Moleküle geschieht durch die ausgelösten Elektronen im zweiten Schritt. Nach dem Übergang des Elektrons vom Farbstoffmolekül zu den Metallionen, wird dieses durch eine Elektronenspende wieder in den Grundzustand gebracht, damit es erneut mit den einstrahlenden Photonen reagieren kann. Die Zugabe von Farbstoffmolekülen kann eine thermische Reduktion der Moleküle verhindern, da die Effizienz der photolytischen Reduktion erhöht und damit die Laserleistung verringert werden kann. Eine räumlich sehr begrenzte Abscheidung kann über eine 2PA erreicht werden. Das Substrat, auf das geschrieben wird, muss transparent für die Emissionswellenlänge des Lasers sein, um eine thermische Anregung zu vermeiden. Mit diesem Verfahren können beliebige freistehende, überhängende Strukturen in einer Größenordnung von einigen hundert Nanometern produziert werden [23, 24]. Die Kombination von Polymer-Metall Verbindungen ist möglich, indem die metallischen Gebilde in vorstrukturierte Polymere geschrieben werden [120]. Die Größe der abgeschiedenen Strukturen korreliert mit der Laserleistung und der Belichtungszeit. Für Lösungen ohne zusätzlichen Farbstoff konnten Strukturgrößen von 1 μm realisiert werden [62]. Für höhere Laserleistungen gilt, dass die thermische Reduktion im Prozess dominant wird [111]. Die Oberflächenmorphologie ist bei dieser Art der metallischen Reduktion sehr rau - eine homogenere Oberfläche konnte durch Zugabe von Tensiden wie N-Decanoylsarcosin-Natriumsalz erreicht werden [23].

Im Folgenden ein Überblick über Strukturgrößen, die mit laserinduzierter Photoreduktion hergestellt werden und die verwendeten Schreibgeschwindigkeiten:

Tabelle 3.1: Laserinduzierte Photoreduktion von Metallen mit erreichten Strukturgrößen, Geschwindigkeiten, abgeschiedenen Metallen und der Wahl des Substratmaterials. Mit Änderung übernommen aus Hirt et al. [57]

X-Y Strukturgröße/ μm	Geschwindigkeit/ $\mu\text{m/s}$	Metallsorte	Substrat	
<2	50	Ag in PSS	Glas	[37]
0,18-<1	2,5-3	Ag	Glas	[23]
0,2-1,7	1-100	Ag in PVP	Glas	[77]
0,4-5	3,4-50	Ag	Glas	[62]
0,5-3	24	Au, Ag	Glas	[111]
$\geq 0,5$	25	Ag in PVK, Au und Cu in PMMA	Glas	[110]

4 Gerätschaften, Materialien und Methoden

4.1 Gerätschaften

Der Abscheidvorgang findet in einer Prozesskammer statt, die über Schläuche sowohl mit Stickstoff gespült als auch durch eine Vakuumpumpe evakuiert werden kann. Die Prozesskammer ist auf einem Nanopositioniersystem befestigt und kann in nm-Schritten verfahren werden. Die Änderung der Lage des Fokuspunkts in jede Richtung relativ zum Substrat wird also durch die Translation der Prozesskammer vollzogen. Die Kammer wird von außen durch Heizkabel auf die im Bubbler eingestellte Temperatur geheizt, sodass der Prekursor nicht an den Wänden kondensiert. Es können verschiedene Arten von Mikroskop-Objektiven implementiert werden, da durch Distanzstücke der Aufbau in seiner Höhe justiert werden kann. Zudem ist die Position des Objektivs lateral zum Laserstrahl einstellbar. In den folgenden Abschnitten werden die verwendeten Geräte näher vorgestellt.

4.1.1 Prozesskammer

Modell I

In der Prozesskammer erfolgt die photolytische Aufspaltung des Moleküls. Eine speziell für die Bedürfnisse des Projekts angepasste Prozesskammer wurde mittels der Konstruktionssoftware PTC CREO konstruiert und anschließend in der Feinwerkstatt des Fraunhofer IMM gefertigt. Die Kammer kann für einen statischen Betrieb oder für einen ebensolchen im Durchfluss ausgelegt werden. Bei der Konstruktion müssen verschiedene Einschränkungen, beziehungsweise Funktionalitäten beachtet werden. Dazu gehören die Integration des Eintrittsfensters des Lasers, die Befüllung mit Gas und dessen Absaugung, die Befestigung eines Substrats, die Positionierung der Zelle und der Abstand zwischen Substrat und Objektiv, der durch den Arbeitsabstand des Objektivs limitiert ist [54].

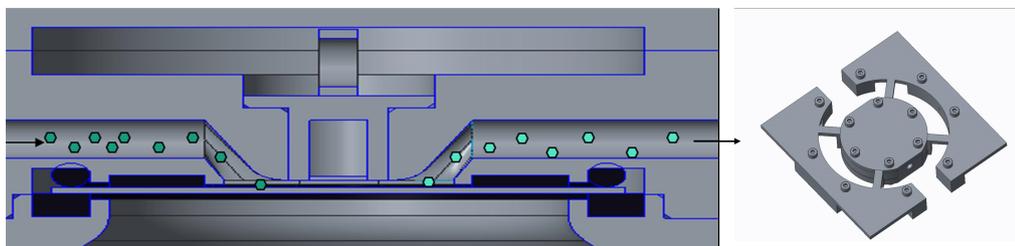


Abbildung 4.1: *Links*: Querschnitt durch die Prozesskammer Modell I. *Rechts*: Halterung zur Montage auf dem xy-Piezo-Tisch.

Der Laserstrahl wird durch ein Saphirfenster, welches bei einer Dicke von $200\ \mu\text{m}$ eine hohe mechanische Stabilität aufweist, von unten in die Kammer eingekoppelt (Inversmikroskop-Aufbau). Das Substrat liegt mit der zu beschreibenden Oberfläche nach unten im Substrathalter zentrisch über dem Saphirfenster im Gasstrom. Die Kanalhöhe zwischen Eintrittsfenster und Substrat wird durch den Arbeitsabstand des Objektivs vorgegeben. Der Arbeitsabstand eines Objektivs korreliert mit dem Auflösungsvermögen. Je höher die Auflösung, desto kleiner ist der Arbeitsabstand. Der konstruktiv bedingte Abstand zwischen dem Substrat und der Außenseite des Fensters bestimmt somit die mögliche Auflösung des Objektivs. Eine Lösung für höhere Auflösungen sind sogenannte Long-Distance Objektive, die einen hohen Arbeitsabstand bei einer hohen numerischen Apertur aufweisen (siehe Abschnitt 4.1.4). Konstruktiv ist der minimale Arbeitsabstand ohne Berücksichtigung von Fertigungstoleranzen $420\ \mu\text{m}$ groß.

Durch die Verkleinerung der Kanalstrukturen stellt sich die Frage, wie sich das Trägergas strömungstechnisch in diesen verhält. Dazu wurde eine Strömungs-Simulation mit COMSOL MULTIPHYSICS durchgeführt, bei der die Geometrie des Kanals berücksichtigt wurde, um z. B. Verwirbelungen im Kanal, vor Fertigung der Prozesskammer, erkennen zu können. Bei einem Volumenstrom von $25\ \text{ml}/\text{min}$ wurde eine maximale Reynoldszahl von 44 ermittelt und die Stromlinien des Geschwindigkeitsfelds weisen keine sichtbaren Verwirbelungen auf (Abbildung 4.2). Somit ist sichergestellt, dass die Strömung über das Substrat laminar erfolgt.

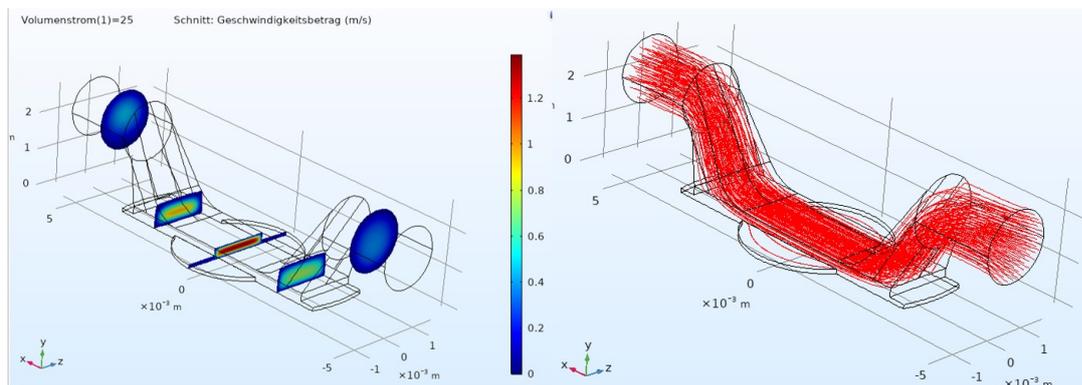


Abbildung 4.2: *Links*: Geschwindigkeitsprofil an verschiedenen Querschnitten der Kanalstruktur. *Rechts*: Stromlinien weisen keine Verwirbelungen auf.

Modell II

Während der ersten Abscheidungsversuche konnte festgestellt werden, dass das Modell I nicht gut geeignet war, um den Prozess präzise zu kontrollieren. Es konnte ein Optimierungsbedarf bei der Evakuierung der Prozesskammer, der Messung des Drucks und bezüglich einer homogenen Temperaturverteilung in der Kammer festgestellt werden. Hierzu wurde eine Prozesskammer konstruiert (siehe Abbildung 4.3), die mit ¼-Zoll Rohren an den Bubbler und die Vakuumpumpe angeschlossen ist. Der kapazitive Drucksensor wurde direkt an der Reaktionskammer angeschlossen, sodass kein durch dünne Rohrleitungen ausgelöster Druckverlust die Messung beeinflusst. Die Kammer kann durch zwei Absperrventile vom Rest des Systems abgekoppelt werden. Die Probenhalterung wurde so konstruiert, dass diese leicht ausgetauscht werden kann, falls z. B. ein neues Objektiv mit größerem Arbeitsabstand verwendet wird. Außerdem wurde ein Reservoir in die Kammer integriert, um eine direkte Verdampfung innerhalb der Kammer zu ermöglichen.

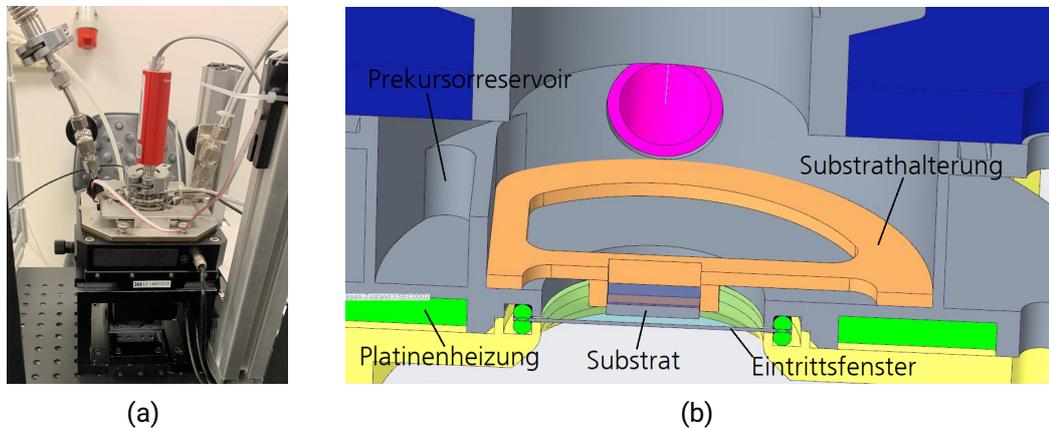


Abbildung 4.3: (a) Bild der Prozesskammer im Laboraufbau. Die Prozesskammer sitzt unterhalb des roten kapazitiven Drucksensors auf dem Nanopositioniertisch. Von rechts ist die Stickstoffzuleitung montiert und links durch die Leitungen wird die Prozesskammer mit einer Vakuumpumpe evakuiert. Die Kammer kann durch zwei Absperrventile vom Rest des Systems getrennt werden. (b) Querschnitt durch die Prozesskammer mit Substrathalterung und Reservoir. Das pinke Rohr kommt aus Richtung des Bubblers/des Massflow-Controllers.

4.1.2 Lasersystem

Das verwendete Lasersystem besteht aus zwei Lasern. Zur Erzeugung der Femtosekundenpulse wird ein Titan-Saphir-Laser Ti:Sa-Laser FEMTOSOURCE SCIENTIFIC PRO der Firma FEMTOLASERS eingesetzt. Dieser wird mittels eines diodengepumpten Festkörperlaser VERDI V-5 der Firma COHERENT gepumpt. Hierbei handelt es sich um einen frequenzverdoppelten Nd:YVO₄-Festkörperlaser, welcher eine kontinuierliche Strahlung bei einer Wellenlänge von 532 nm aussendet. Die Erzeugung der ultrakurzen Pulse aus der kontinuierlichen Pumpstrahlung geschieht mittels passiver Modenkopplung auf Basis des Kerr-Linsen-Effekts (siehe Abschnitt 2.1.3). Die ausgesandten ultrakurzen Laserpulse weisen eine große spektrale Breite auf. Die Pulse erfahren durch die Dispersion der einzelnen optischen Bauteile eine zeitliche Verbreiterung (engl. „chirp“). Zur Kompensation der Dispersion werden dispersive Spiegel (engl. „chirped mirrors“) eingesetzt. Diese weisen eine negative Dispersion der Gruppengeschwindigkeit auf, wodurch die zeitlich gestreckten spektralen Anteile des Pulses wieder komprimiert werden. Die Zentralwellenlänge des Ti:Sa-Lasers liegt bei 800 nm. Die Pulse weisen eine spektrale Halbwertsbreite von circa 105 nm bei einer Pulsdauer von circa 19 fs auf. Die Pulsrepetitionsrate beträgt 75 MHz. Die maximale mittlere Ausgangsleistung des Femtosekundenlasers liegt im gepulsten Betrieb bei 400 mW bei einer Pumpleistung von 5,0 W.

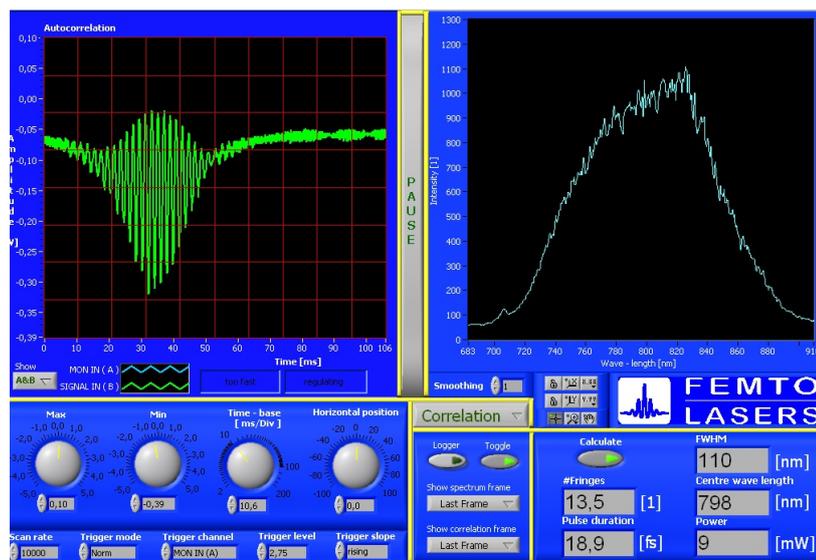


Abbildung 4.4: Links im Bild ist das autokorrelierte Signal dargestellt und rechts das Spektrum des Laserpulses. Darunter können die Parameter vom Laserstrahl abgelesen werden.

4.1.3 Optischer Aufbau

Das optische System wurde von einem fs-Laser-Versuchsaufbau zum Belichten von SU8-Fotolack übernommen und entsprechend der Bedürfnisse zum Abscheiden aus der Gasphase angepasst. Dem Lasersystem sind zwei teildurchlässige Spiegel nachgeschaltet, welche als Strahlteiler (ST1 und ST2) fungieren und circa 10 % der Strahlleistung in einen Autokorrelator sowie circa 2 % in ein Spektrometer lenken. Das Spektrometer zeichnet die Zentralwellenlänge und die spektrale Breite des Femtosekundenlasers auf. An ihm lässt sich ablesen, wenn der Laser vom kontinuierlichen in den gepulsten Betrieb springt (Abbildung 4.4). Dabei findet eine deutliche Verbreiterung des spektralen Profils statt. Der Hauptstrahl wird durch einen Shutter geblockt, welcher eine Blendenöffnung von 1 mm, eine sehr kurze Verzögerungszeit von nur 0,54 ms und eine minimale Öffnungszeit von 0,93 ms aufweist. Zur variablen Strahlabschwächung wird ein stufenloses Graufilterrad (OD 0,04 bis 3,0) verwendet. Nachfolgend passiert der Strahl optional eine Strahlaufweitung, bestehend aus einem Mikroskopobjektiv Obj1 (4x, NA 0,1, $f = 40$ mm) und einer Kollimatorlinse L1 ($f = 80$ mm). Diese weitet den Strahl auf einen Durchmesser von circa 6 mm auf. Eine Vergrößerung des Strahldurchmessers wird durchgeführt, um die Blende bei Obj2 voll auszuleuchten. Je nach verwendetem Obj2 (Standard DIN Objektiv oder ΜΙΤΤΟΤΟΥ) wird die Strahlaufweitung angepasst. Über ein System von Umlenkspiegeln S4 und S5 wird der Strahl, vergleichbar mit einem Inversmikroskop, senkrecht von unten in ein Mikroskopobjektiv (100x, NA 0,70) gelenkt.

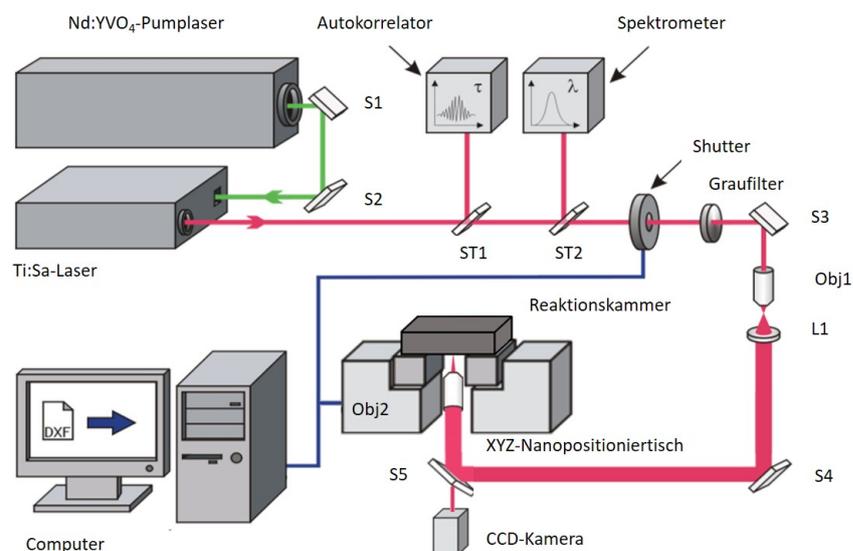


Abbildung 4.5: Schematischer Überblick über den optischen Aufbau zum Laserdirekt-schreiben.

Durch die vorangegangene Aufweitung des Strahls werden die Flanken des gaußschen Strahlintensitätsprofils an der Eingangsöffnung des Objektivs abgeschnitten. Dadurch wird eine homogenere Ausleuchtung des Mikroskopobjektivs erreicht. Dies dient der optimalen Ausnutzung der numerischen Apertur des Objektivs Obj2, und führt damit zu einem verbesserten Aspektverhältnis der Strahltaile. Die Fokuslage des Objektivs

wird mittels eines piezoelektrischen z-Achsen-Objektivpositionierers manuell auf die Grenzschicht Substrat/Gasphase eingestellt. Die Kontrolle der Fokusebene erfolgt mittels einer hinter dem Ablenkspiegel S5 angebrachten CCD-Kamera, mit welcher der an der Grenzschicht Substrat/Gasphase reflektierte Strahl detektiert wird. Auf dem Bildschirm erkennt man ein zentrales Maximum, welches von Airy-Ringen umgeben ist.

Die mittlere Laserleistung wird an festen Positionen direkt vor der Strahlaufweitung gemessen. Dies gilt für alle gemessenen Werte der Laserleistungen, die in dieser Arbeit aufgezeichnet worden sind. Die reale Laserleistung direkt vor dem einkoppelnden Inversobjektiv liegt durch Reflexionsverluste jeweils circa 7 mW niedriger. Das Leistungsmessgerät gibt nicht die Pulsleistung des Laserstrahls aus, sondern die gemittelte Leistung. Des Weiteren müssen größere Reflexionsverluste am Einkoppelfenster und dem Inversmikroskop berücksichtigt werden. Die Fluenz in der Prozesskammer in Abhängigkeit von der eingestellten mittleren Leistung ist in Abbildung 5.28 aufgetragen.

4.1.4 Fokussierobjektive

Es wurde zunächst ein Standard DIN Objektiv mit einem Arbeitsabstand von 560 μm und einer numerischen Apertur von 0,65 gewählt. Das Objektiv ist grundsätzlich geeignet für das Schreiben von sub- μm -Strukturen, allerdings bestand die Gefahr, dass das Objektiv aufgrund seines geringen Arbeitsabstands mit der Prozesskammer kollidiert. Es wurde daher als Fokussierobjektiv ein unendlich korrigiertes plan-apochromatisches Objektiv von MITUTOYO verwendet. Dieses weist einen Arbeitsabstand von 6,0 mm und eine numerische Apertur von 0,7 auf. Auf eine Strahlaufweitung wurde in diesem Fall verzichtet, da der Durchmesser des Strahls durch eine leichte Divergenz von $\Theta = 31,78 \cdot 10^{-3}$ in etwa der Größe der Eintrittsapertur entspricht.

4.1.5 Voxel

Ein Voxel stellt ein definiertes Volumen eines fokussierten Laserstrahls dar, in welchem eine photolytische Reaktion stattfinden kann. Bei der 2PA ist die Größe dieses Volumens abhängig von der Strahlungsintensität und der Spotgröße und hat in der Regel eine ellipsoide Form [116]. Diese weist in axialer Richtung eine größere Ausdehnung als in der lateralen Ebene auf. Durch optisch nichtlineare Prozesse (2PA) ist eine Verringerung der Voxelabmessungen möglich [44]. Für die hochauflösende volumetrische Strukturierung (d. h. für die 3D-Bearbeitung) muss das genaue Volumenelement, in dem der Laser das Material "aktiviert", charakterisiert werden [2].

Voxelgröße

In der Regel wird der Laserstrahl so erweitert, dass er die Eintrittsapertur vollständig ausfüllt, um eine möglichst kleine Auflösung der Strukturen zu erreichen. In diesem Fall wird die Voxelgröße hauptsächlich durch die numerische Apertur des Objektivs bestimmt. Wenn der Laserstrahl die Eintrittsapertur des Objektivs nicht vollständig abdeckt, würde dieser Effekt zu einer Verringerung der numerischen Apertur und damit zu einer größeren Voxelgröße führen [114]. Der Laserstrahl wird durch oben genanntes Objektiv kollimiert. Dabei steht λ für die Wellenlänge der Laserstrahlung und $\Theta \approx 2w_1/f$

gibt den Öffnungswinkel wieder. Hier ist $2w_1$ der Durchmesser des Laserstrahls vor der fokussierenden Optik mit der Brennweite $f = 2\text{ mm}$. Als maximaler Durchmesser des Laserstrahls wurde der Durchmesser der Austrittspupille des Objektivs mit $2,8\text{ mm}$ angenommen.

Der minimale Durchmesser des Fokuspunkts D_0 ist in paraxialer Näherung gegeben durch folgende Relation:

$$D_0 = 2w_0 \approx \frac{4\lambda}{\pi\Theta} \approx \frac{2\lambda f}{\pi w_1} = 727,57\text{ nm} \quad (4.1)$$

Die Ausdehnung des Voxels in axialer Richtung kann durch $L_0 = 2Z_R$ beschrieben werden und beträgt:

$$L_0 = 2 \cdot Z_R = 2 \frac{\pi w_0^2}{\lambda} = 1039,39\text{ nm} \quad (4.2)$$

Zu beachten ist hier, dass der Rohstrahl des Lasers eine leichte Divergenz aufweist und daher von einem größeren Fokusdurchmesser und damit auch einem größeren Rayleighbereich ausgegangen werden muss. Die errechneten Werte sind die untere Grenze für einen beugungsbegrenzten Durchmesser. Das Objektiv ist für Wellenlängen von $435 - 655\text{ nm}$ korrigiert. Das hat zur Folge, dass der Puls beim Passieren der Optik eine erhöhte chromatische Aberration aufgrund der Dispersion des Lichts erfährt. Damit geht einher, dass besonders für das breite Spektrum des Ti:Sa-Lasers eine Veränderung der Brennweite in Abhängigkeit der Wellenlänge vorliegt. Die chromatische Aberration kann eine Vergrößerung des Fokus in der Bildebene zur Folge haben und in axialer Richtung den Fokus durch eine wellenlängenabhängige Brennweite verschmieren. Die laterale Ausdehnung des Fokuspunkts bleibt in diesem Bereich nahezu gleich [91]. In Abschnitt 5.3.3 sind die realen, im Experiment ermittelten, Voxelgrößen dargestellt.

4.1.6 Nanopositioniersystem

Die Verschiebung des Fokuspunkts relativ zur Probe erfolgt durch einen XYZ-Piezo-Nanopositioniertisch vom Typ P-562.3CL der Firma PHYSIK INSTRUMENTE. Der Nanopositioniertisch verfügt über einen Verfahrweg von $200\text{ }\mu\text{m}$ in allen drei Achsen bei einer Wiederholgenauigkeit von circa 6 nm . Die Ansteuerung des Nanopositioniertischs erfolgt über ein modulares Piezokontrollsystem bestehend aus dem Positionsregelmodul E-509, dem Dreikanal-Verstärkermodul für Niedervoltpiezokatoren E-503 und dem Schnittstellenmodul E-516. Die Steuerelektronik bietet sowohl die Möglichkeit der digitalen Ansteuerung des Piezotischs über das Schnittstellenmodul als auch die Steuerung der Ausgangsspannung jedes Kanals mittels analoger Eingangssignale im Bereich von 0 bis $+10\text{ V}$. Die digitale Ansteuerung über das Schnittstellenmodul kam nicht in Frage, da dieses kein passendes Ausgangssignal zur Synchronisation des Shutters mit dem Piezotisch erzeugen kann. Daher erfolgt die Ansteuerung des Nanopositioniertischs über die analogen Eingänge des Verstärkermoduls. Die Signalerzeugung erfolgt über einen PC mit einer analogen Output-Karte vom Typ NI 6731 der Firma NATIONAL INSTRUMENTS. Die Karte ist in der Lage, auf vier Kanälen Signale von -10 V bis $+10\text{ V}$ mit einer Auflösung von 16 bit auszugeben. Dabei kann der Signalverlauf mit einer zeitlichen Auflösung von

bis zu 1 Megasample pro Sekunde und pro Kanal ausgegeben werden. Somit ermöglicht die analoge Output-Karte die Generierung von hochauflösenden Signalverläufen. Das Spannungssignal wird von dem Verstärkermodul um den Faktor 10 auf die für die Piezoaktoren benötigte Spannung verstärkt. Da nur der positive Spannungsbereich der Output-Karte genutzt wird, schränkt dies die Auflösung des ausgegebenen Signals auf 15 bit ein. Dies entspricht einer räumlichen Auflösung von 6 nm bei einem Stellweg von 200 μm . Synchron zum Positionssignal wird auf dem vierten Kanal ein Triggersignal für den Shutter ausgegeben. Zur Grobpositionierung des Substrates wird ein XY-Kreuztisch mit Mikrometerschrauben des Typs KT 150 von Owis verwendet. Dieser Kreuztisch ermöglicht es, den Nanopositioniertisch samt Substrat über einen Bereich von 4 mm x 2 mm manuell zu verfahren.

4.1.7 Vakuumsystem

Das Vakuumsystem beinhaltet als zentrales Element die Prozesskammer, der noch einige Komponenten vor- und nachgeschaltet sind. Der Massflow-Controller reguliert den Volumenstrom des Stickstoffs, welcher entweder direkt zur Prozesskammer geführt werden kann, um diese zu spülen, oder einen Umweg über den Bubbler nehmen kann, um als Trägergas für den Prekursor zu fungieren. Mit Hilfe von Ventilen vor und hinter dem Bubbler, beziehungsweise der Prozesskammer, kann der Durchfluss zusätzlich variabel geschaltet werden. Das Vakuumsystem ist inklusive aller Rohrleitungen vom Bubbler bis zur Prozesskammer beheizbar. Die Druckmessung (BAROCEL7024M) findet direkt an der Prozesskammer statt, um Druckverluste durch enge Leitungsabschnitte zu umgehen. Die Vakuumpumpe (EDWARDS RV3) hat zusätzlich eine Bypass-Leitung, die das Prekursorgas verdünnen soll, bevor es in die toxische Abluft geführt wird. Der Bubbler kann optional genutzt werden. Die aufgezeichneten Versuchsreihen sind mit geschlossenen Ventilen statisch, nur mit dem in der Kammer verdampften Prekursor durchgeführt worden.

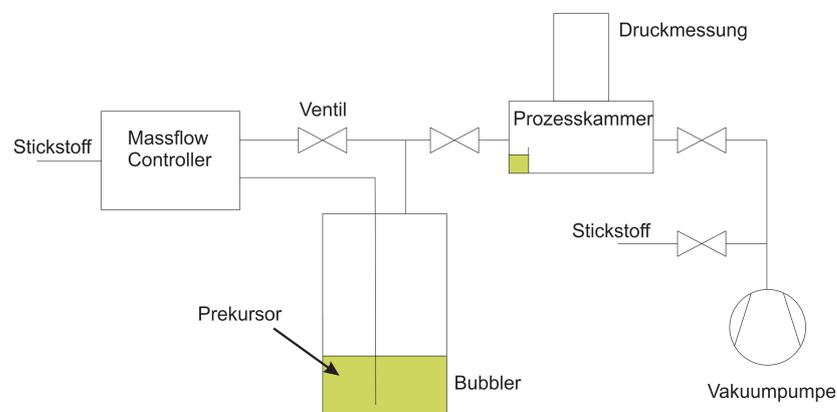


Abbildung 4.6: Schematischer Überblick über die Zu- und Ableitungen zur optimierten Prozesskammer Modell II. Der Bubbler kann optional zugeschaltet werden.

4.1.8 Heizsysteme

Im beschriebenen Versuchsaufbau wurde mit zwei unabhängigen Heizsystemen gearbeitet. Die Kammer, der Bubbler und die dazwischenliegenden Rohrleitungen sind mit einem flexiblen Heizkabel umwickelt. Dieses Kabel wurde durch eine PID-Regelung ergänzt. Der Sensor zur Regelung ist ein PT100 und sitzt direkt an der Prozesskammer oberhalb der Heizleitung. Unterhalb der Kammer befindet sich eine selbst konstruierte ringförmige Platine, die die Kammer von unten homogen beheizt. Auf der Platine sitzt ein PT100-Widerstandsthermometer, das die Temperatur aktiv regelt. Durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen Heizern können die Temperaturen im Bubbler und der Prozesskammer genauer eingestellt werden. Dies ist z. B. sinnvoll, wenn eine Rekondensation des verdampften Prekursors an den Rohrleitungen verhindert werden soll. Dabei kann eine leicht erhöhte Temperatur der Rohre zum Transport der Gase Abhilfe schaffen.

4.1.9 Bubbler

Wegen fehlender Verfügbarkeit geeigneter, kommerzieller Verdampfungssysteme wurde auf eine selbstkonstruierte Lösung gesetzt, die sich an die Bedürfnisse des Experiments anpassen lässt. Moderne Verdampfersysteme sind sehr teuer in der Anschaffung und im Hinblick auf Testung von verschiedenen Prozessparametern und Prekursoren zu unflexibel. Das Verdampfersystem sollte den nachfolgend aufgeführten Anforderungen genügen:

- Geringes Tot- und Gesamtvolumen
- Variabel einstellbare Prozessparameter
- Überwachbarkeit der Temperatur des Prekursors

Generell können zwei verschiedene Prinzipien der Verdampfung unterschieden werden. Zum einen gibt es Systeme, die auf einem Bubbler basieren, und zum anderen solche, in denen die Flüssigkeit mechanisch evaporiert wird. Diese Systeme sind in der Lage, die Prekursorflüssigkeit kühl sowie unter Ausschluss von Sauerstoff zu lagern und die Flüssigkeit bei Bedarf gezielt in der Kammer zu verdampfen. Die meisten Prekursoren sind thermisch instabil und zersetzen sich nach einiger Zeit. Daher ist es sinnvoll, nicht das komplette Ausgangsmaterial zu erhitzen. Bei Bubbler wird der komplette Vorrat des Prekursors erhitzt, um ihn zu verdampfen. Zumeist besitzen kommerzielle Bubbler ein großes Volumen, da sie für die Abscheidung auf großen Oberflächen ausgelegt sind. Mit jeder Befüllung geht eine große Menge an Prekursorflüssigkeit verloren, da ein Bubbler eine vorgegebene Mindestfüllmenge benötigt. Diese ist in den kleinsten kommerziell erhältlichen Bubbler so hoch, dass jede Befüllung, beziehungsweise jeder Versuchsdurchlauf, hohe Kosten verursachen würde. Auch hierfür ist eine Eigenkonstruktion eines kleinen Bubbler eine kostengünstige und somit effizientere Alternative, da für die kleinen Strukturen kein hoher Verbrauch erforderlich wird. Ein Nachteil eines Bubbler ist eine mögliche Änderung der Konzentration aufgrund von ungleichmäßiger Verdampfung des gasförmigen Prekursors während des Prozesses. Die Ursache liegt hier in den verschiedenen Dampfdrücken des oftmals gelösten Prekursors. Das Trägergas (Stickstoff) wird durch die Zuleitung auf die untere Seite des Bubbler geführt. Dieser ist mit der zu verdampfenden Flüssigkeit befüllt, durch die der Stickstoff in Form kleiner Blasen nach oben steigt. Dabei haften sich Prekursormoleküle an das Gas und werden so zur Prozesskammer geleitet. Um einen reproduzierbaren Vorgang zu gewährleisten, wird der Volumenstrom des Gases mit einem Massflow-Controller reguliert und die Temperatur des flüssigen Prekursors mit einem PT-100 Widerstandsthermometer gemessen. Die Gaszuleitung und das Widerstandsthermometer werden mittels Klemmverschraubung in den Bubblerinnenraum eingeführt. Die Ableitung des Gases geschieht über eine Swagelok-Verschraubung, welche direkt an eine Rohrleitung gekoppelt ist.

4.2 Substratmaterialien

Im Vorfeld zu den Experimenten wurde evaluiert, welche Materialien sich als Substrat für das Laserdirektschreiben metallischer Nanostrukturen anbieten. Zum einen soll der Laserstrahl idealerweise vom Substrat transmittiert werden, um keine thermischen Effekte zu verursachen. Zum anderen gibt es bestimmte Voraussetzungen, um Strukturen analysieren zu können. Beispielsweise erfordert das REM eine leitende Oberfläche, um eine Aufladung und damit einhergehende schlechtere Bildgebung zu verhindern. Die Proben, welche im Weißlichtmikroskop untersucht werden, müssen eine reflektierende Schicht aufweisen. Das optische Transmissionsverhalten von Gittern im Nahinfrarotbereich erfordert ein Substrat, welches in diesem Bereich transparent ist. Klassische Materialien im Halbleiterbereich wie Silizium finden ebenso Berücksichtigung wie Saphir, Objektträger aus Kalk-Natron-Glas oder ITO. In Tabelle 4.1 sind einige optische Eigenschaften wie der Brechungsindex n , die Reflektivität R , die Transmission T und der Absorptionskoeffizient α der verwendeten Substrate für eine Wellenlänge von 800 nm tabellarisch dargestellt.

Tabelle 4.1: Optische Eigenschaften der verwendeten Substratmaterialien.

Größe	Silizium[105]	Saphir[68]	Indiumzinn-oxid[82]	Kalk-Natron-Glas[103, 119]
n	3,67	1,76	1,78	1,52
R	0,33	0,076	0,078	0,04
T	0	0,924	0	0,96
α / cm^{-1}	827,1	0,0003	775,58	0,389

4.3 Metallorganische Prekursoren

Als Prekursoren für chemische Gasphasenabscheidung (CVD) kommen in der Regel metallorganische Verbindungen oder Komplexe in Frage. Bei metallorganischen Verbindungen handelt es sich um Moleküle, bei denen ein oder mehrere organische Reste direkt über ein Kohlenstoffatom an ein Metallatom binden. Komplexe unterscheiden sich von vorher genannten lediglich dahingehend, dass der organische Ligand nicht über ein Heteroatom, sondern meist über Sauerstoff- oder Stickstoffatome an das Metallatom bindet. Weiterhin lässt sich die Bindung der Liganden an das zentrale Metallatom nicht immer als kovalent bezeichnen. Hier treten meist schwächere Bindungen auf, so genannte Komplexbindungen. Diese sind von fundamentaler Bedeutung für die Eigenschaften und somit für die Anwendungen dieser Substanzen. Geforderte oder gewünschte Eigenschaften solcher Verbindungen für den Einsatz in chemischen Gasphasenabscheidungsprozessen (CVD) sind [66]:

- Chemische Stabilität bei Raumtemperatur
- Verdampfung ohne Zersetzung
- Flüssiger Aggregatzustand bei Raumtemperatur
- Flüchtigkeit bei leicht erhöhter Temperatur (über RT)
- Vollständige Zersetzung erst oberhalb einer (prozessabhängigen) kritischen Temperatur
- Keine chemischen Reaktionen mit dem Substrat
- Lange Haltbarkeit bei geringen Lagerungsanforderungen
- Nicht brennbar
- Kommerzielle Verfügbarkeit

Ziel beim chemischen Design solcher Prekursoren ist es, die Liganden so zu wählen, dass diese auf der Oberfläche des Substrats adsorbiert werden und sich durch moderate Temperaturen vom Metallatom ablösen oder zersetzen. Typische Substrattemperaturen während der Filmbildung sind 100-400 °C. Somit sollten idealerweise nur die Metallatome auf dem Substrat zurückbleiben, während die Liganden oder deren Zersetzungsprodukte wieder in die Gasphase übergehen und sich so aus dem Prozess abführen lassen [19]. Um einen Precursor zu identifizieren, der geeignet ist, um zuerst verdampft und anschließend photolytisch zersetzt zu werden, müssen dessen Eigenschaften bekannt sein. Hierbei handelt es sich um physikalische und chemische Kenngrößen wie den Schmelzpunkt, den Dampfdruck, die Dichte und das Absorptionsverhalten. Um eine wirtschaftliche Kalkulation zu erstellen und auch, um das Verdampfersystem richtig auslegen zu können, ist es darüber hinaus notwendig, den voraussichtlichen Verbrauch des Precursors zu bestimmen. Für die Auswahl des Precursors werden allgemeine Kriterien formuliert, die erfüllt werden sollen:

- Absorbierend im Wellenlängenbereich von etwa 400 nm
- Gute Handhabbarkeit (gut verarbeitbar, unempfindlich gegen Sauerstoff, ungiftig)
- Metallische Abscheidbarkeit

- Gute Verdampfungseigenschaften
- Kommerziell verfügbar

Die Recherche wird auf metallorganische Prekursoren begrenzt. Es werden ein Silber- und ein Kupferprecursor, die deutlich kostengünstiger als Goldprecursoren sind, auf die Verarbeitbarkeit und Handhabbarkeit im Prozess hin untersucht. Die meisten metallorganischen Prekursoren sind in der Literatur nicht weiter auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht worden, da die meisten Prekursoren für eine pyrolytische Abscheidung ausgelegt sind. Dazu gehören z. B. deren Absorptionsverhalten (Absorptionsquerschnitte) oder die wirkenden Bindungsenergien. Eine detaillierte Ausarbeitung zeigt darüber hinaus, dass auch andere Metallprecursoren typischerweise nicht im Bereich der halben Wellenlänge (400 nm) eines Ti:Sa-Lasers absorbieren [117]. Eine weitere Einschränkung ist, dass viele Prekursoren in fester Form vorliegen und entweder sublimiert (aufwendiger) oder in speziellen Lösungsmitteln gelöst werden müssen.

4.3.1 (hfac)Ag(VTES)

Allgemeine Eigenschaften

Als potentiell geeigneter Silberprecursor wurde Vinyltriethylsilan(Hexafluoroacetylacetonat)Silber(I) identifiziert. Dieser ist ein flüssiger, leicht verdampfbarer Precursor und weist eine gelbliche Färbung auf. Der Precursor ist leicht reaktiv mit Luft, Wasserdampf und Licht. Für weitere Untersuchungen hinsichtlich seiner Eigenschaften und zur photolytischen Abscheidung wurde der Precursor (hfac)Ag(VTES) (CAS-Nr.: 177279-28-6) von ABCR GMBH bezogen.

Tabelle 4.2: Eigenschaften von (hfac)Ag(VTES).

Größe		Einheit
Molare Masse (M_{prek})	456,45	g/mol
Formelzeichen	$H_{19}O_2C_{13}F_6AgSi$	
Aggregatzustand	flüssig	
Dichte (ρ_{prek})	1,374	g/cm ³
Abscheidetemperatur (CVD)	160-280[86]	°C
Verdampfungstemperatur	30-50	°C

Der Precursor soll im Idealfall unter Inertgas behandelt werden. Das Befüllen des Bubblers bzw. des Reservoirs in der Prozesskammer (siehe Abschnitt 4.1.1) findet daher unter Inertgas-Atmosphäre statt. Zur Lagerung ist eine Kühlung notwendig. Der Zersetzungsmechanismus wird für (hfac)Ag(VTES) in der Literatur nicht beschrieben, allerdings ist der mit ihm verwandte Precursor (hfac)Cu(VTMS) sehr ausführlich beschrieben und untersucht worden, weshalb an dieser Stelle auf den Abschnitt 4.3.2 verwiesen wird. Es wird in der Literatur zusätzlich zu der Zersetzungsreaktion, wie sie bei Kupfer zu sehen ist, von einer direkten Dissoziation des Olefins (VTES) ausgegangen [35].

Optische Eigenschaften

Der Prekursor wird hinsichtlich seiner optischen Absorptionseigenschaften spektroskopisch analysiert. In Abbildung 4.7 ist die Transmission des Prekursors (hfac)Ag(VTES) über die Wellenlänge aufgetragen. Zur besseren Vermessung im Spektrometer wird der Prekursor verdünnt, da die gemessene Absorbanz zu hoch wird und nicht dargestellt werden kann. Die Absorption von (hfac)Ag(VTES) hat bei etwa 325 nm ihr Maximum und nimmt gegen 400 nm ab. Das Spektrum des Lasers in Modenkopplung ist nicht diskret bei 800 nm und weist eine Bandbreite von etwa 100 nm auf. Dies bedeutet, dass die abfallende Flanke des Absorptionsmaximums von (hfac)Ag(VTES) bei einer 2PA durch die Bandbreite des Lasers getroffen wird (siehe Abbildung 4.4). Die Absorptionsbande des (VTES)-Moleküls liegt bei kürzeren Wellenlängen und wird von der Bande des Toluol überdeckt. Die Wechselwirkung zwischen Licht und Molekül verbessert sich, wenn die Absorption in Richtung der halben Emissionswellenlänge geschoben wird. Konjugierte Doppelbindungen von Liganden können das Absorptionsmaximum in Richtung höherer Wellenlängen verschieben. Eine Möglichkeit wäre also die Benutzung von silberhaltigen, metallorganischen Prekursoren, die längere Kohlenstoffketten aufweisen. Die Absorption würde damit steigen und mehr Moleküle könnten mit den Photonen reagieren. Eine weitere Methode eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums zu erhalten, ist die Anzahl der Fluoratome am Liganden zu erhöhen. Je mehr Fluoratome an diesem binden, desto weiter wird das Maximum zu höheren Wellenlängen verschoben. Dies liegt wahrscheinlich an der höheren Elektronennegativität und einer damit einhergehenden Verringerung der Energie der leeren, zu den Liganden gehörenden, Orbitale. Einige Beispiele sind hier: (tfac)=Trifluoracetylchlorid(C₂ClF₃O) mit 306 nm < (hfac)=Hexafluoracetylaceton(CF₃C(O)CH₂C(O)CF₃) mit 317 nm < (pfac)=Perfluoracetylacetonat mit 346 nm [32].

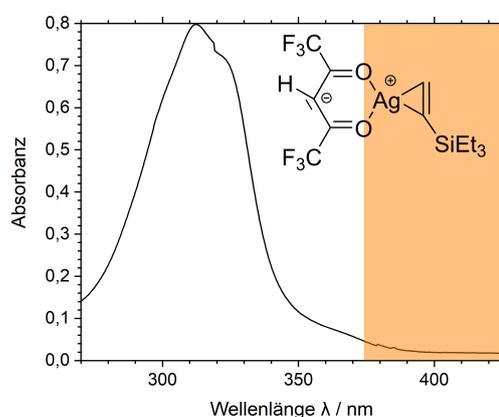


Abbildung 4.7: Gemessenes UV/VIS-Spektrum und Strukturformel von (hfac)Ag(VTES) verdünnt mit Toluol. Die orangene Bande gibt den Wellenlängenbereich an, der bei einer 2PA vom Ti:Sa-Laser getroffen wird.

Sättigungsdampfdruck

In einem abgeschlossenen System, das eine Flüssigkeit beinhaltet, bildet sich ein Dampfdruck aus den verdunsteten Molekülen der Flüssigkeit aus. Dabei stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, wenn genauso viele Moleküle der Flüssigkeit verdunsten wie adsorbiert werden. Dabei nimmt der Dampfdruck mit steigender Temperatur zu und ist abhängig vom vorliegenden Stoff. Man spricht von Sättigung, wenn sich das Gleichgewicht vollständig eingestellt hat. Der Dampfdruck in einem geschlossenen System setzt sich aus den Partialdrücken der einzelnen Komponenten des gesamten Gemisches zusammen. Zu (hfac)Ag(VTES) konnte keine Dampfdruckkurve in der Literatur gefunden werden, daher wurde eine Kurve in der Versuchsanlage aufgenommen, um die Verdampfung kontrolliert stattfinden zu lassen. Zu Beginn des Abscheidungsprozesses soll idealerweise nur der reine Prekursor gasförmig vorliegen. Nach den ersten Abscheidungen kommen weitere Fragmente des zersetzten Prekursors dazu.

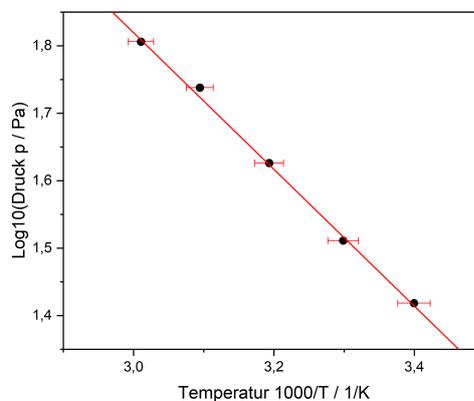


Abbildung 4.8: Sättigungsdampfdruck von (hfac)Ag(VTES) für verschiedene Temperaturen.

In Abbildung 4.8 ist der Sättigungsdampfdruck von (hfac)Ag(VTES) dargestellt. Dieser ist wie erwartet etwas geringer als der von (hfac)Cu(VTMS) (siehe Abbildung 4.11). Zur Aufzeichnung dieser Kurve wurde der Prekursor in ausreichender Menge, sodass für jede Temperatur Prekursor sowohl in der flüssigen als auch in der Gasphase vorhanden ist, in das Reservoir gefüllt. Anschließend wurde die Kammer evakuiert und die Absperrventile geschlossen. Es stellt sich bei Raumtemperatur nach einiger Zeit ein bestimmter Dampfdruck ein. Wenn das System weiter erhitzt wird, kann für jede Temperatur separat der Sättigungsdampfdruck ermittelt werden. Durch die Trägheit des Systems dauert dieser Vorgang bei Steigerung der Temperatur um 10 °C etwa 10 Minuten. Der in Abbildung 4.8 gelegte Fit gehorcht folgendem linearen Zusammenhang zwischen Temperatur und logarithmischem Druck $LOG_{10}(p) = 4,86 - 1,101 \cdot T$ und weist ein Maß für die Bestimmtheit von 99,79% auf. Der Fehler für den Druck wurde mittels Standardabweichung über einen Zeitraum von mindestens 3 Minuten ermittelt und ist durch die logarithmische Darstellung im Diagramm nicht zu erkennen. Die Schwankung der Temperatur wurde mit $\Delta T = \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ angenommen.

Verdünnung des Prekursors

Bei hohen Temperaturen besteht die Gefahr einer Zersetzung des Prekursors. Bei Nutzung einer 0,1 M Mischung mit Toluol kann dieser Effekt laut Literatur deutlich reduziert werden [61]. Die Konzentration der Prekursormoleküle ist allerdings sehr gering, wenn Stickstoff als Trägergas verwendet wird und eine Verdünnung mit Toluol stattfindet. Die Temperaturen, unter denen der Prekursor bei den durchgeführten Versuchen verdampft wird, liegen in einem moderaten Bereich zwischen 300 K bis 340 K. Daher ist nicht zwingend eine Verdünnung für das Unterbinden der Zersetzung notwendig.

Im Folgenden wird die Konzentration der Prekursormoleküle und des Toluols in der Gasphase betrachtet. Das Gemisch aus Toluol und Prekursormolekülen besitzt ein Gesamtvolumen von 1 ml. Stickstoff als Trägergas wird dabei nicht berücksichtigt - es handelt sich um ein stationäres System. Zu Beginn ist das Gemisch flüssig und hat eine Konzentration von $c_{prek} = 200 \text{ mM}$. Daraus ergibt sich nach Multiplikation mit dem betrachteten Volumen von 1 ml eine Stoffmenge des Prekursors von $n_{prek} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Über die Kenntnis der molaren Masse der Prekursormoleküle kann das Gesamtgewicht des Prekursors und das Volumen der Prekursorflüssigkeit folgendermaßen ausgerechnet werden:

$$m_{prek} = n_{prek} \cdot M_{prek} = 0,0913 \text{ g} \quad (4.3)$$

$$V_{prek} = \frac{m_{prek}}{\rho_{prek}} = 0,066 \text{ ml} \quad (4.4)$$

Über nachfolgende Gleichungen lässt sich der Anteil der Stoffmenge an Prekursor in der Lösung, die nach dem Mischen 1 ml betragen hat, berechnen.

$$V_{Toluol} = V_{ges} - V_{prek} = 1 \text{ ml} - 0,066 \text{ ml} = 0,934 \text{ ml}$$

$$n_{Toluol} = \frac{\rho_{Toluol} \cdot V_{Toluol}}{M_{Toluol}} = 0,088 \text{ mol} \quad (4.5)$$

$$x_{prek} = \frac{n_{prek}}{n_{prek} + n_{Toluol}} = 0,022 \quad (4.6)$$

Der Prekursor macht demnach nur 2,2 % der Stoffmenge in der Lösung aus. Mit der vereinfachten Annahme, dass der Silberprekursor und Toluol den gleichen Dampfdruck besitzen, kann man dieses Verhältnis zur Abschätzung der Konzentration auf die Gasphase übertragen. Toluol weist allerdings einen höheren Dampfdruck auf als der Prekursor und würde daher normalerweise zuerst verdampfen und die Konzentration an Prekursor im gasförmigen Zustand wäre noch niedriger. Die Anzahl der Prekursor-Gasteilchen im Volumen der Prozesskammer wird mit folgender Formel berechnet, wenn man davon ausgeht, dass die komplette Flüssigkeit in die Gasphase übergeht:

$$n_{Gas,prek} = x_{prek} \cdot n_{ges} = 0,022 \cdot 49,92 \cdot 10^{-9} \text{ mol} = 10,98 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \quad (4.7)$$

$$c_{Gas,prek} = \frac{n_{Gas,prek}}{V} = \frac{10,98 \cdot 10^{-10} \text{ mol}}{13 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 8,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} = 8,4 \text{ nM} \quad (4.8)$$

Die Konzentration $c_{Gas, prek}$ des metallorganischen Prekursors im Gas liegt bei 8,4 nM. Die Absorptionskante des flüssigen Prekursors liegt im flüssigen, unverdünnten Zustand bei etwa 400 nm. Je weiter dieser verdünnt wird, desto weiter verschiebt sich die Kante zu kleineren Wellenlängen (~ 325 nm). Die photolytische Zersetzung durch eine 2PA wird daher immer unwahrscheinlicher. Eine zusätzliche Verdünnung des Prekursors würde stattfinden, wenn ein Trägergas wie Stickstoff benutzt wird. Neben der wandernden Absorptionskante stehen mit jeder Verdünnung weniger Teilchen, die reagieren können, zur Verfügung. Außerdem besteht die Gefahr einer vorzeitigen Zersetzung der Moleküle durch das Toluol. Insgesamt wird daher in den ausgeführten Versuchen von einer Verdünnung abgesehen, um mögliche Nebeneffekte zu vermeiden und die Wechselwirkung des Lasers mit unverdünntem Prekursor beobachten zu können.

Erhöhung der Abscheiderate

Um höhere Abscheideraten zu erhalten, können Reduktionsmittel wie z. B. Wasserstoff oder Alkohole eingesetzt werden. Diese reduzieren in den Dissoziationsprozessen entstehende freie Ag^+ -Ionen zu Ag-Molekülen. Dabei soll der Prekursor an sich nicht angegriffen werden. Einige dieser Reduktionsmittel reagieren nicht direkt mit dem Prekursor beziehungsweise den Ionen, sondern dissoziieren auf einer metallischen Oberfläche und bilden dadurch Wasserstoff.

Einen Überblick über mögliche Reduktionsmittel und die entsprechende Reduktionsart bietet unter Vorbehalt der Vollständigkeit Tabelle 4.3.

Tabelle 4.3: Verschiedene Reduktionsmittel zur Erhöhung der Abscheiderate.

Reduktionsmittel	Art der Reduktion	Referenz
Wasser	Erhöhung der Quantenausbeute	[52, 74, 93]
Ethanol	Photolytische Zersetzung durch Laser oder auf der Substratoberfläche durch Adsorption	[9]
Ameisensäure	Wasserstoffbildung durch Kontakt von Ameisensäure mit Metall	[85]
Formaldehyd	Dissoziiert zu H und CO-Oberflächengruppen, besser geeignet als Methanol und Ethanol	[49]
Wasserstoff	Dissoziiert auf Oberflächen, z. B. auf Edelmetallen	[36]

In den durchgeführten Versuchen wurde das Beimischen von Ethanol erprobt und es konnte eine leichte Steigerung der Abscheiderate beobachtet werden. Allerdings ist das Design der Prozesskammer nicht ideal, um mehrere Gase, beziehungsweise Flüssigkeiten, gemeinsam verdampfen zu lassen, weshalb keine quantitativen Aussagen über diesen Prozess getätigt werden können. Weitere Möglichkeiten zur Erhöhung der Abscheiderate ist das Kühlen des Substrats, um eine höhere Kondensation des Prekursors auf dem Substrat und eine erhöhte Konzentration des Prekursors in der Gasphase über dem Substrat zu generieren. Außerdem kann auf diese Weise das Erhitzen der Struktur durch die Laserbelichtung verzögert werden. Die Verwendung von orientierten Oberflächen, um möglichst viele Adsorptionsplätze zur Verfügung zu stellen, kann eine schnellere Aufwachsrate der ersten Schicht zur Folge haben.

Eine Erhöhung der Abscheiderate kann z. B. über eine höhere Konzentration erreicht werden. Diese ist wiederum abhängig vom Partialdruck beziehungsweise der Temperatur in der Prozesskammer. Eine hohe Konzentration an gasförmigen Prekursormolekülen verhindert, dass ein zu geringer Transport von Prekursormolekülen in die Reaktionszone die Abscheidung limitiert. Die Absorptionseigenschaften sind zur erfolgreichen Bindungsauftrennung von Bedeutung. Spezielle Prekursoren, deren Absorptionsbande auf die benötigte Wellenlänge eingestellt werden können, z. B. über die Wahl des Liganden, sind wünschenswert. Außerdem könnte die partielle Ladung eines Prekursormoleküls genutzt werden, um dieses in einem gewünschten Bereich in der Prozesskammer oder nahe des Substrats anzureichern.

4.3.2 (hfac)Cu(VTMS)

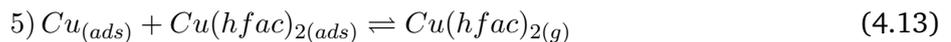
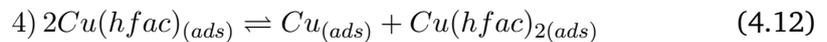
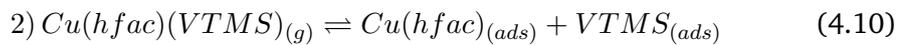
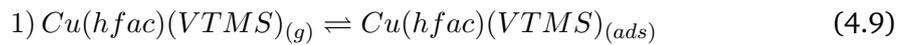
Allgemeine Eigenschaften

Der Prekursor (hfac)Cu(VTMS) wurde von Schumacher 1991 für CVD-Prozesse entwickelt und soll hochselektive, reine Kupferschichten mit geringem Leitwiderstand erzeugen. Der Prekursor ist grün und bei Temperaturen unter 25 °C stabil, bei höheren Temperaturen zersetzt er sich langsam. Die Farbe kommt durch Verunreinigungen des Prekursors mit Cu(II). Er reagiert bei Kontakt mit Luft langsam mit den Wassermolekülen in der Luft. Die Wachstumsrate steigt mit der Laserfluenz, wobei die Dicke bei höheren Fluenzen durch einen Ablationseffekt limitiert sein kann. Außerdem steigt die Depositionsrate mit steigender Prekursorkonzentration. Die photolytische Deposition kann durch moderates Heizen des Substrats erhöht werden [79].

Tabelle 4.4: Eigenschaften von (hfac)Cu(VTMS) [1].

Größe		Einheit
Molare Masse (M_{prek})	370,84	g/mol
Formelzeichen	C10H13CuF6O2Si	
Aggregatzustand	flüssig	
Dichte (ρ_{prek})	1,49	g/cm ³
Schmelzpunkt	-20	°C
Siedepunkt	50 °C@66,5 mbar	
Abscheidetemperatur (CVD)	120-250 [63]	°C

Die Bildung der Bindung zwischen dem β -Diketonat und dem Kupferatom wird durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons des (hfac) mit dem ungepaarten 4s-Elektron des Kupfers bestimmt. Der Ligand (VTMS) gibt ein Elektronenpaar an das Kupferatom ab und trägt so zur Stabilisierung des Moleküls bei [25]. Die Zersetzungsreaktion des Kupferprekursors CupraSelect® als Adsorbat (ads) oder in der Gasphase (g) kann wie folgt beschrieben werden [45]:



Hierbei wirkt der Prekursor sowohl als Oxidations- als auch als Reduktionsmittel. Das Kupfer kann sich auf dem Substrat abscheiden, während die anderen beiden Produkte weiterhin gasförmig sind und sich nicht an der Filmbildung beteiligen. Die Physisorption

auf dem Substrat erfolgt ohne weitere Aktivierungsenergie bereits bei niedrigen Temperaturen. Mittels Thermodesorptionsspektroskopie und IR-Spektren kann für den zweiten Schritt eine Aktivierungsenergie von 14 kcal/mol errechnet werden. Dieser Schritt ist, wie in Abbildung 4.9 zu sehen, reversibel. Durch eine Desorption von (VTMS) und Cu(hfac) verringert sich die Bedeckung auf dem Substrat, sodass die Disproportionsrate in Schritt 4 abnimmt. Die Schritte 3 und 5 weisen ebenfalls Aktivierungsenergien von 14 bis 15 kcal/mol auf und sind daher leicht realisierbar. Die Abspaltung des (hfac)-Liganden in Schritt 4 ist allerdings ein Prozess, der vergleichsweise mehr Energie benötigt. Dies bedeutet, dass dieser Schritt limitierend auf die Reaktionsrate wirkt [45]. Dabei wird ein Elektron von einem Kupferatom auf das andere übertragen und die (hfac)-Anionen werden so umgeordnet, dass sie sich mit dem Cu^{2+} -Atom koordinieren [85]. Die Aktivierungsenergie für Schritt 4 beträgt 36,3 kcal/mol [27]. Die obige Reaktion bevorzugt als Substrat eher leitende Materialien als Isolatoren, was wahrscheinlich mit der Notwendigkeit eines Elektronentransfers zusammenhängt. Der Abscheidungsprozess kann auch umgekehrt werden, d.h. Kupfermetall kann als flüchtiger Cu^{1+} -Komplex durch ein hoch konzentriertes Gasgemisch aus $\text{Cu}^{2+}(\text{hfac})_2$ und (VTMS) weggeätzt werden [85]. Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante gibt an, wie lange ein nicht aufgespaltenes Molekül benötigt, um aufgespalten zu werden. Diese Konstante ist temperaturabhängig und lautet $1,5 \cdot 10^{14} \exp(-13,5/T)$.

Für weitere Untersuchungen hinsichtlich seiner Eigenschaften und zur photolytischen Abscheidung wurde der Prekursor (hfac)Cu(VTMS) (CAS-Nr.: 139566-53-3) von AMERICAN ELEMENTS bezogen.

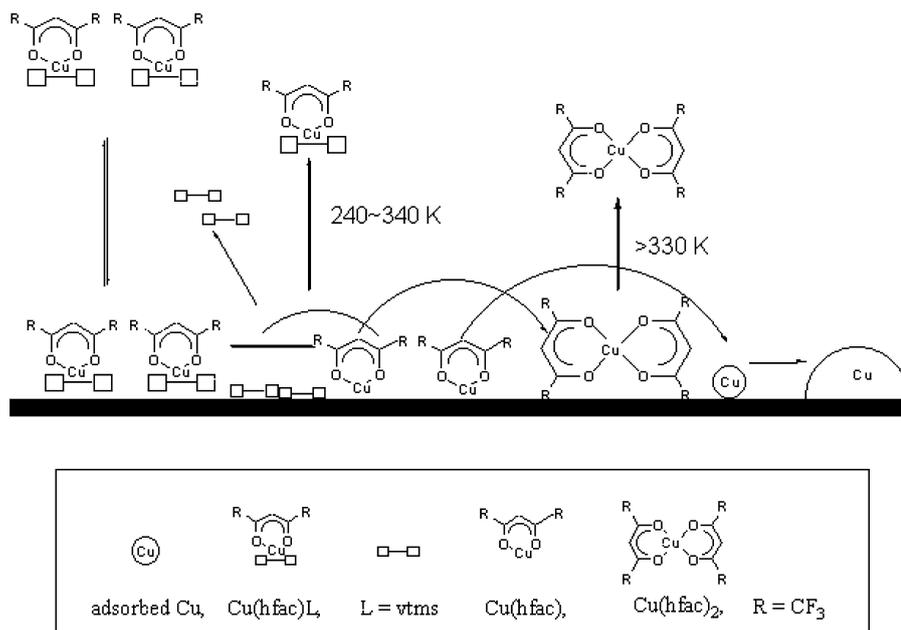


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)-Prozesses von (hfac)Cu(VTMS). Nachdem VTMS vom Hauptmolekül dissoziiert ist, kann Cu(hfac) mit diesem rekombinieren und von der Oberfläche als (hfac)Cu(VTMS) desorbieren. Die Disproportionsreaktion vollzieht sich bei mehr als 330 K auf der Oberfläche des Substrats. Nachdruck mit Genehmigung von [27]. Copyright (2001) Elsevier.

Optische Eigenschaften

Es wurden eigene Absorptionsspektren von (hfac)Cu(VTMS) verdünnt mit Toluol aufgezeichnet, die vergleichbar sind mit Spektren von anderen Gruppen (siehe Abbildung 4.10 (b)). Die Bande liegt, wie für Silber, bei etwa 325 nm und ist eine intraligandare $\pi - \pi^*$ Anregung des (hfac)-Moleküls [79].

Der Prekursor (hfac)Cu(COD) (mit COD=1,5-Cyclooctadien) weist eine ähnliche Struktur wie (hfac)Cu(VTMS) auf und es kann für den Prekursor (hfac)Cu(COD) eine direkte Photodissoziation des (COD)-Moleküls bei intraligandarer Anregung des (hfac)-Moleküls beobachtet werden. Zum besseren Verständnis wie eine Photodissoziation für (hfac)Cu(VTMS) aussehen könnte, wird dieser Prozess im Folgenden beschrieben. Durch diese Anregung würde man eine Phosphoreszenz bei höheren Wellenlängen oder einen strahlungslosen Übergang erwarten. Es wurde jedoch beobachtet, dass keine Emission stattfindet und das Molekül sogar lichtempfindlich wird. Dies ist erklärbar durch einen Metall-Liganden Ladungstransfer von $\text{Cu(I)} \rightarrow \pi^*(\text{COD})$, der zu einer Abspaltung des (COD)-Liganden führen kann. Aufgrund der großen Bedeutung der π -Bindung in Metall-Olefin-Komplexen ist die Besetzung eines Cu-Olefin- π^* -Orbitals mit einer erheblichen Schwächung der Cu-Olefin-Bindung verbunden. Dies führt schließlich zum dissoziativen Verlust des Olefins und der anschließenden Disproportionierung von Cu(hfac). Für Cu(hfac)_2 ist eine ausgeprägte Absorptionsbande bei etwa 690 nm erkennbar, die in die Bandbreite der Emissionswellenlänge des Ti:Sa-Lasers ausläuft [71]. Es kann hier also sowohl zu einer 2PA des (hfac)Cu(COD)-Moleküls als auch zu einer 1PA des Cu(hfac)_2 -Moleküls kommen. Diese Erklärung ist ein Ansatz zur Beschreibung der großflächigen Abscheidung mit (hfac)Cu(VTMS) (siehe Abschnitt 5.1.5).

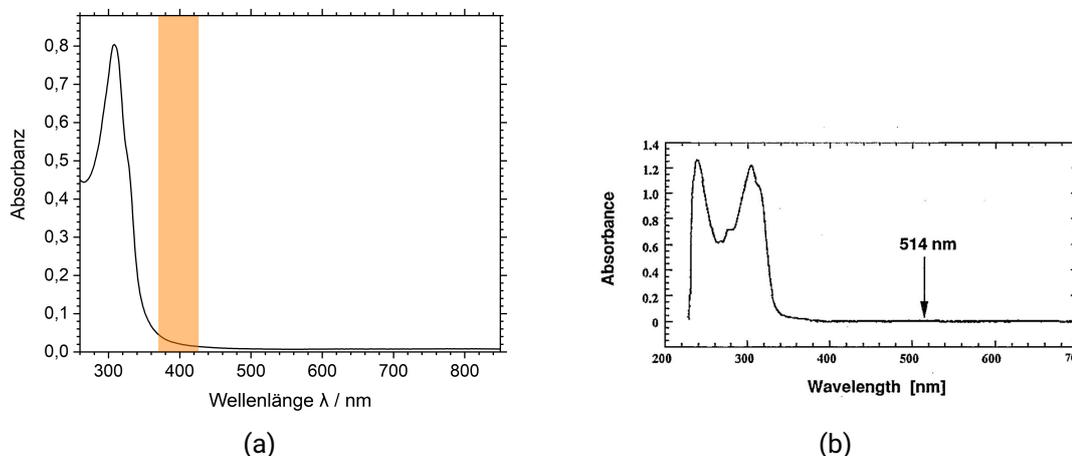


Abbildung 4.10: (a) Gemessenes UV/VIS-Spektrum und Strukturformel von (hfac)Cu(VTMS) verdünnt mit Toluol. Die orangene Bande gibt den Wellenlängenbereich an, der bei einer 2PA vom Ti:Sa-Laser getroffen wird. (b) Das Absorptionsspektrum wurde in einer Hexanlösung aufgenommen und weist die gleiche Absorptionsbande wie das Spektrum in (a) auf. Nachdruck von [51] mit Genehmigung von AIP Publishing.

Sättigungsdampfdruck

Die Dampfdruckkurven in Abbildung 4.11 des Prekursors sind aus der Literatur bekannt und sehen wie folgt aus: Das Molgewicht des Kupferprekursors ist etwas geringer als das von Silber, weshalb sich ein höherer Sättigungsdampfdruck einstellt [31].

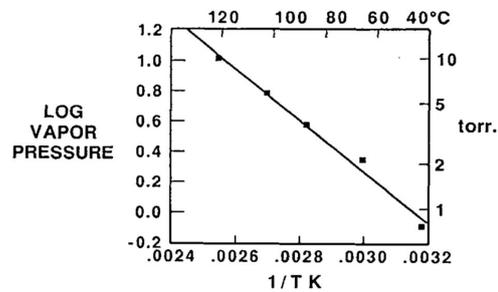


Abbildung 4.11: Sättigungsdampfdruck von (hfac)Cu(VTMS). Nachdruck mit Genehmigung von [84]. Copyright (1991) IEEE.

4.3.3 Weitere Prekursoren

Es konnten im Verlauf der Arbeit weitere potentiell nutzbare Prekursoren identifiziert werden, die allerdings noch nicht ausreichend untersucht worden sind, um umfangreiche Abscheidungsergebnisse präsentieren zu können. Ein tabellarischer Überblick wird in Anhang A gegeben.

4.4 Prozessablauf

In der Prozesskammer wird vor Beginn des Versuchs ein definierter Druck eingestellt. Dies geschieht durch Zugabe von Stickstoff über ein Nadelventil direkt vor der Ansaugung der Vakuumpumpe. Durch den zusätzlichen Stickstoff verringert sich die Saugleistung der Pumpe. Das Beladen der Prozesskammer findet in einem Stickstoffstrom statt. Dieser strömt aus der geöffneten Kammer, sodass keine oder wenig Luft eindringt und auch keine Adsorption von Wassermolekülen an den Wänden der Prozesskammer stattfindet. Nach Befüllen des Reservoirs mit Prekursor und dem Einlegen des Substrats in die Kammer wird diese erneut evakuiert, um eine möglichst geringe Kontamination mit Teilchen aus der Umgebung zu realisieren und die Verdampfung bei moderaten Temperaturen stattfinden zu lassen. Der Druck, der vorher unmittelbar vor der Absaugung der Vakuumpumpe eingestellt wird, ist der geringste Druck, der bei diesem Abpumpen erreicht werden kann. Idealerweise liegt der gewählte Druck über dem Dampfdruck des Prekursors bei Raumtemperatur, sodass dieser bei der Evakuierung nicht verdampft. Um den Prekursor zu verdampfen, wird die Prozesskammer durch ein Ventil von der Vakuumpumpe getrennt und erhitzt. Bei steigender Temperatur passiert der flüssige Prekursor die Phasengrenzlinie der Dampfdruckkurve und der Prekursor verdampft, bis sich nach einer bestimmten Zeit der Sättigungsdampfdruck des Prekursors bei höherer Temperatur einstellt. Danach beginnt der Schreibvorgang.

4.5 Prozessgeschwindigkeit und Prozessfenster

Die Prozessgeschwindigkeit V_{PG} ist abhängig von der Wechselwirkung der Reaktanden mit dem Laserstrahl, der bestrahlten Oberfläche und den Eigenschaften des Laserlichts selbst. Für photolytische Abscheidungen, wie sie in dieser Arbeit vorgenommen wurden, entspricht dies der Schreibgeschwindigkeit v . Dabei ist die photoneninduzierte Wechselwirkung eine Funktion der Laserfluenz oder der Intensität. Bei geringen Fluenzen ist die Wechselwirkung oft elektronischer, bei mittleren Fluenzen thermischer Art und für hohe Fluenzen können Oberflächenplasmen entstehen. Auch die Morphologie der Oberfläche ändert sich mit zunehmender Laserfluenz. Im Allgemeinen kommt es bei niedrigen Fluenzen zur Bildung von Defekten an der Oberfläche, bei mittleren Fluenzen zum Schmelzen der Oberfläche und bei hohen Fluenzen zu z. B. Plasmasputtern. Für eine kontrollierte Bearbeitung muss daher die photophysikalische Wechselwirkung innerhalb des Abscheidungsbereichs beibehalten werden. Im Fall (photo)chemischer Abscheidung sind die kritischen Faktoren für eine erfolgreiche Abscheidung der optische Absorptionskoeffizient, die Reaktionsrate an der Gas-Festkörper-Grenzschicht, die Diffusion der am Prozess beteiligten Moleküle und die Nukleationsrate. Relevant ist ebenfalls die Art der Reaktion (Gasphasenabsorption oder Substratabsorption).

Ein experimentell bestimmter Parameter Γ kann definiert werden. Dieser gibt Auskunft über die Prozessrate und h/Γ ergibt die Zeit, die benötigt wird, um einen Spot mit einer Dicke h abzuscheiden. Der Fokus muss danach, um den Spotdurchmesser D verfahren werden. Die Schreibgeschwindigkeit ist gegeben durch:

$$V_{PG} = (D/h)\Gamma \quad (4.14)$$

Die Prozessrate ist abhängig von verschiedenen optischen Eigenschaften des Lasers, wie Pulsweite oder Wellenlänge. Beispielsweise kann die Prozessrate bei diffusionslimitierten Abscheidungen durch die Wahl eines kleineren Laserfokus erhöht werden. Für diffusionslimitierte Prozesse muss Gleichung 4.14 um einen Term, der die Diffusion berücksichtigt, erweitert werden. Dies ist besonders relevant für Strukturen mit hohem Aspektverhältnis. Die Prozessgeschwindigkeit wird außerdem, z. B. durch Lichtstreuung an bereits abgeschiedenen Strukturen und Clustern, beeinflusst. Die Laserintensität kann in diesem Fall reduziert werden [2].

4.6 Schreibstrategien

Die Bildung von 3D-Strukturen durch die meisten additiven Verfahren beruht auf einem ähnlichen Prinzip: Zunächst wird eine 2D-Abscheidung durchgeführt, die als Vorlage für die nachfolgenden Abscheidungsschritte dient. Die Strukturierung und Abscheidung kann Layer-by-Layer auf definierte Weise wiederholt werden, um die gewünschte Form einer 3D-Struktur oder eines Gitters zu erhalten. Dieser Ansatz ermöglicht den Zugang zu einer großen Anzahl von Strukturen, einschließlich Merkmalen mit hohem Aspektverhältnis und freistehenden oder nicht unterstützten Elementen. Für jede dieser Anwendungen sind die Eigenschaften der beteiligten Materialien entscheidend für die Bildung einer stabilen Struktur mit gut definierter Form und Morphologie [44].

Es kann zwischen einem kontinuierlichen und einem diskontinuierlichen Schreibprozess unterschieden werden (siehe Abbildung 4.12). Bei einem kontinuierlichen Schreibprozess wird der Fokus über eine vorgegebene Strecke mit einer festgelegten Laserleistung und Geschwindigkeit bewegt. Im diskontinuierlichen Betrieb wird ein Voxel abgeschieden, der Fokus jeweils um die Voxelgröße verfahren und so zusammenhängende Strukturen erzeugt.

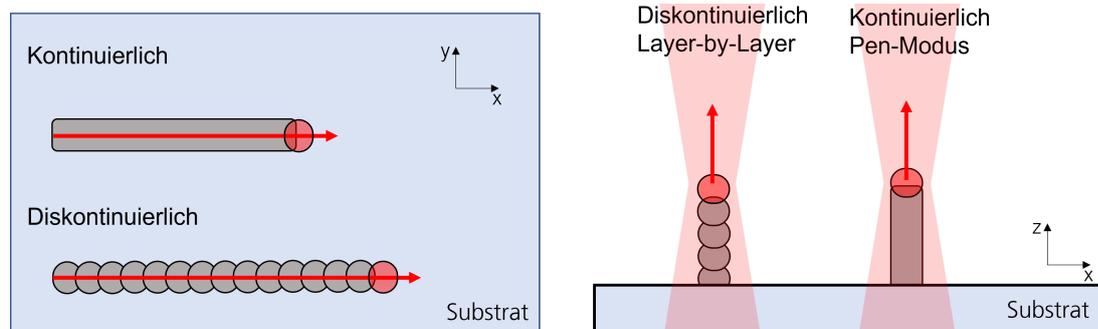


Abbildung 4.12: Es wird unterschieden in kontinuierliche und diskontinuierliche Schreibverfahren. Diese Unterscheidung wird sowohl bei 2D- als auch bei 3D-Strukturen gemacht.

Gasförmige Moleküle bilden eine dünne, kondensierte Schicht, was eine Konzentrationserhöhung und eine Steigerung der Abscheidung zur Folge hat. Das Freistrahlschreibverfahren findet daher langsam statt. Wenn man den gasförmigen Prekursormolekülen die Möglichkeit gibt, erneut an gewünschter Stelle zu adsorbieren, werden höhere und gleichmäßigere Aufwachsraten erreicht. Ein Abkühlen des Substrats durch die vorgestellten Schreibstrategien kann in diesem Fall zu einer höheren Kondensationsrate und damit zu einer größeren Abscheidung führen [125].

Überhängende Strukturen müssen in der richtigen Reihenfolge belichtet werden, um eine Abscheidung im freien Raum, beziehungsweise eine erneute Belichtung von Teilen der Struktur (abhängig von der Größe der Rayleighlänge), zu vermeiden [15]. Die Oberflächendiffusion spielt bei in die Höhe gestapelten Strukturen eine untergeordnete Rolle. Beim Stapeln mehrerer Schichten (ab einer bestimmten Höhe) reduziert die nicht mehr wirkende Oberflächendiffusion den Nachschub von Prekursormolekülen an den Ort der Belichtung. Die Abscheidung erfolgt dabei rein aus der Gasphase, daher dauert das Schreiben aus der Gasphase länger, um das gleiche Volumen an metallischen Partikeln auf der Oberfläche zu erhalten. Hier kann ein diskontinuierlicher Schreibprozess vorteilhaft sein, um Molekülen aus der Gasphase die nötige Zeit zur Adsorption auf der Struktur zu geben. Je nach Material unterscheiden sich die Kondensationsbedingungen zwischen Substrat und abgeschiedener Struktur. Eine Anpassung des Arbeitsbereichs der Prozessparameter wird daher notwendig. Diese nehmen wiederum Einfluss auf die resultierenden Abscheidungsdurchmesser [125].

4.7 Analytik

4.7.1 Optische Mikroskopie

Lichtmikroskope vergrößern Strukturen optisch mit Hilfe von Linsensystemen. Dabei unterliegen sie den Grenzen der Optik hinsichtlich des Auflösungsvermögens R , welches in etwa der Wellenlänge λ von Licht entspricht und durch das Rayleigh-Kriterium bestimmt ist. Dieses besagt, dass die Maximalintensität eines Objekts genau in das Minimum des nächsten Objekts fallen muss, um beide klar trennen zu können. Der Winkel Θ entspricht dem halben Öffnungswinkel des Objektivs und ist darüber mit der Numerischen Apertur NA verknüpft. Die Gesamtvergrößerung eines Objektivs kommt durch Multiplikation der Einzelvergrößerungen der Linsen zustande. Die Schärfentiefe korreliert gegensätzlich mit der Vergrößerung [70].

$$R = \frac{\lambda}{2n \sin \theta} \approx \frac{\lambda}{2NA} \quad (4.15)$$

Zur Vermessung und optischen Analyse der Struktur wurde ein LEICA DM8000 benutzt. Das Mikroskop kann auf den Modus Differentialinterferenzkontrast umgestellt werden, um dreidimensionale Oberflächen plastischer darstellen zu können. Das Fokussieren auf Bereiche mit unterschiedlicher Höhe kann eine erste Referenz für die Höhe einer Abscheidung sein.

4.7.2 Weißlichtinterferometrie

Das Weißlichtinterferometer kombiniert den optischen Aufbau eines Mikroskops mit einem Interferometer, wodurch nicht nur Höhenprofilmessungen möglich sind, sondern die Strukturen auch lichtmikroskopisch sichtbar gemacht werden können. Die Methode ist berührungsglos und kann auf glatten Flächen Messgenauigkeiten im Bereich weniger Nanometer erreichen.

Das Licht der Lichtquelle wird an einem Strahlteiler in Referenz- und Messstrahl unterteilt. Der Referenzstrahl wird von einem Referenzspiegel, dessen Position entlang der Strahlachse verändert werden kann, reflektiert, während der Messstrahl von der Probe reflektiert wird. Beide reflektierten Strahlen laufen wieder im Strahlteiler zusammen und interferieren dort [55]. Der nun wieder gebündelte Strahl wird von einer CCD-Kamera erfasst. Jeder Pixel dieser Kamera erfasst einen bestimmten Objektpunkt. Wenn sowohl ein Objektpunkt der Probe als auch der Referenzspiegel gleich weit vom Strahlteiler entfernt sind, es also keinen optischen Weglängenunterschied gibt, tritt eine konstruktive Interferenz auf. Der diesem Objektpunkt der Probe zugeordnete Pixel nimmt eine maximale Intensität wahr. Das Messverfahren beruht darauf, den Referenzspiegel entlang der Achse des einfallenden Strahls zu verschieben, sodass anhand der Verschiebung und den parallel dazu von der CCD-Kamera aufgenommenen Intensitäten ein Höhenprofil mit einer Auflösung im Bereich mehrerer Mikrometer erstellt werden kann. Dazu werden Lichtquellen mit breitem Spektralbereich und eine Objektivlinse mit hoher chromatischer Aberration genutzt [29].

Für die Vermessung der Höhenprofile wurde ein BRUKER CONTOURGT-K im VXI-Modus verwendet. Der VXI-Modus eignet sich gut für Strukturen, die kleiner als 50 μm sind und weist eine hohe z-Auflösung von etwa 3 nm auf. Die ermittelten Höhen wurden mit einem Taststiftgerät vom Typ BRUKER DEKTAK XT überprüft. Die Proben wurden mit einer Goldschicht von 30 nm gesputtert, weil die Methode der Weißlichtinterferometrie nicht auf transparenten Proben funktioniert. Bei rauen Oberflächen kann durch Anregung von Plasmonen in der Struktur die Messung verfälscht werden.

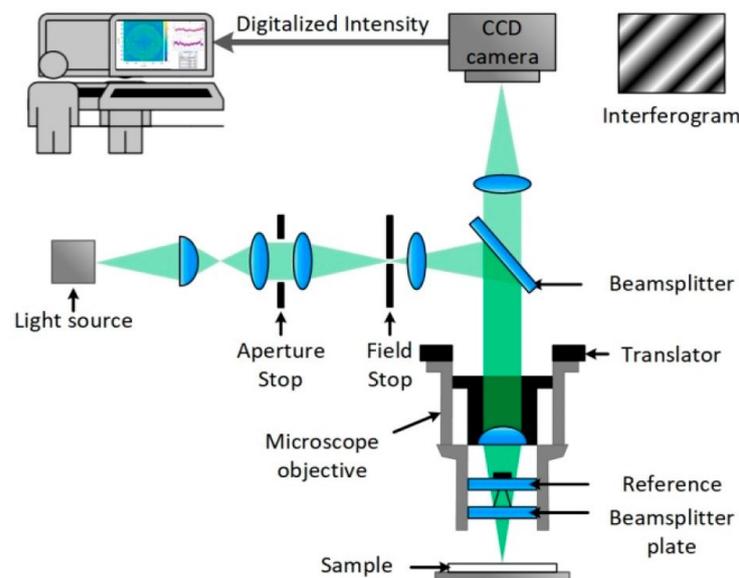


Abbildung 4.13: Schematischer Aufbau eines Weißlichtinterferometers. Nachdruck mit Genehmigung von [98]. Copyright by CC-BY-4.0.

4.7.3 Rasterelektronenmikroskopie

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) können hochauflösende und aussagekräftige Bilder von Strukturen im Nanometerbereich angefertigt werden. Das Funktionsprinzip eines REMs basiert darauf, einen Elektronenstrahl über Magnetfelder auf eine Probe zu fokussieren. Der ganze Prozess muss unter Vakuum ablaufen, da der Elektronenstrahl sonst an Gasmolekülen gestreut wird. Beim Auftreffen der hochenergetischen Elektronen (1-100 keV) treten verschiedene, nicht vermeidbare Wechselwirkungen mit der Materie auf. Beim Abbremsen der Elektronen in der Probe wird Bremsstrahlung frei. Durch das Herausschlagen von kernnahen Elektronen aus Atomen der Probe wird charakteristische Röntgenstrahlung emittiert, welche meist durch einen in das Rasterelektronenmikroskop integrierten energiedispersiven Halbleiterdetektor analysiert werden kann. Für die bildgebende Funktion des REMs ist die Analyse der Sekundär- und Rückstreuerelektronen maßgeblich. Sekundärelektronen sind schwach gebundene Valenzelektronen, welche durch die Interaktion mit dem Primärstrahl ausgelöst werden. Sie haben eine Energie von 1-20 eV, kommen daher aus bis zu 5 nm Probentiefe und können mit Hilfe eines Everhart-Thornley-Detektors analysiert werden. Mit ihnen wird die Morpholo-

gie der Probenoberfläche ausgewertet. Rückstreuelektronen sind Elektronen aus dem Primärstrahl, welche durch Wechselwirkungen in der Materie abgelenkt werden und die Probenoberfläche wieder verlassen. Da die Intensität der Rückstreuelektronen mit der Ordnungszahl der Elemente korreliert (je schwerer das Element, desto mehr wird zurück gestreut), lässt sich durch deren Analyse ein Elementkontrastbild erstellen [46]. Voraussetzungen für die Untersuchung einer Probe mit einem Rasterelektronenmikroskop sind unter anderem Vakuumbeständigkeit und elektrische Leitfähigkeit. Daraus folgt, dass keine Flüssigkeiten oder Gase untersucht werden können. Weiterhin muss gewährleistet sein, dass die Elektronen, welche durch den Primärstrahl auf die Probe gebracht werden, abgeführt werden können, um statische Aufladung zu vermeiden. Um Abscheidungen auf Glas oder anderen nicht- oder schlechtleitenden Substraten bildgebend zu untersuchen, muss somit zwangsläufig eine leitende Schicht aufgebracht werden.

Die Strukturen in dieser Arbeit wurden mit einem LEO 1550 VP vermessen, welches im Hochvakuumbereich eine maximale Auflösung von 1 nm bei 20 kV Strahlenergie aufweist. Zur Elektronenerzeugung wird ein Schottky-Emitter verwendet. Die Proben auf nichtleitenden Substraten (Glas, Saphir) wurden zur Analyse mit Gold gesputtert.

4.7.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie lassen sich quantitativ Elemente mit einer Ordnungszahl größer als vier nachweisen. Es kann die atomare Zusammensetzung von Materialien analysiert und Aussagen über mögliche Verunreinigungen getroffen werden. Eine sehr große Einschränkung hierbei ist, dass über die Konzentration der Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff, welche durchaus einen großen Beitrag zur Verunreinigung der Strukturen beitragen können, keine Aussage getroffen werden kann. Das Funktionsprinzip basiert darauf, einen Elektronenstrahl mit hoher Energie auf die Probe zu fokussieren, wodurch in den Probenatomen kernnahe Elektronen herausgelöst werden. Dadurch, dass nun Elektronen dieses Atoms, welche Zustände höherer Energie besetzen, auf die nun frei gewordenen, energetisch günstigeren, Elektronenzustände wechseln, wird die Energiedifferenz in Form eines Röntgenphotons emittiert. Die Energie dieser Röntgenphotonen ist für verschiedene Übergänge innerhalb unterschiedlicher Atome spezifisch und so können Elemente anhand der Energie ihrer charakteristischen Röntgenstrahlen in der Probe identifiziert werden [4]. Wie in Abschnitt 4.7.3 erwähnt, sind EDX-Detektoren meist direkt in Rasterelektronenmikroskopsysteme integriert, da dort schon für die bildgebenden Verfahren ein hochenergetischer Elektronenstrahl erzeugt werden kann und die Probenkammer unter Vakuum stehen muss. Somit bildet der energiedispersive Röntgenphotonendetektor eine ideale Ergänzung zum bildgebenden Rasterelektronenmikroskop.

Zur Elementanalyse der abgeschiedenen Strukturen wurde ein OXFORD INCA II verwendet, welches einen Lithium-gedrifteten Siliziumdetektor benutzt. Durch die Kenntnis der Elementzusammensetzung der Abscheidungen konnte eine Aussage darüber getroffen werden, wie hoch der Anteil an Silber in der photolytisch abgeschiedenen Struktur ist. Dies ist wichtig, um leitfähige Materialien zu erhalten und um Effekte, die auf der Leitfähigkeit beruhen, benutzen zu können.

4.7.5 UV/VIS-Spektroskopie

Generell ist die Spektroskopie ein Verfahren, welches unter anderem zur Bestimmung von vorhandenen Rotations-, Schwingungs- und Elektronenzuständen durch Wechselwirkung vom elektrischen Feld des Lichts mit den zu untersuchenden Molekülen verwendet wird. Anhand des resultierenden Spektrums lassen sich so molekulare Eigenschaften, wie Bindungslängen, charakterisieren und auch funktionelle Gruppen identifizieren. Da die UV/VIS-Spektroskopie auf der Absorption von Licht im Wellenlängenbereich von ca. 100 - 1000 nm basiert, sind die möglichen Elektronenübergänge innerhalb eines Moleküls von großer Bedeutung. Hierbei wird Energie vom einfallenden Photon auf ein Valenzelektron, meist der äußeren Schale, übertragen und dieses somit auf ein höheres Energieniveau angeregt. Diese Absorption ist allerdings nur möglich, wenn die Energie des Photons gleich groß oder größer als der Energieunterschied zwischen dem derzeit besetzten und unbesetzten Niveau ist. Die Anregung auf Energien, auf welchen keine energetischen Zustände erlaubt sind, ist zwar theoretisch über virtuelle Energieniveaus möglich, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit für eine solche Anregung nur sehr gering und tritt somit auch nur selten auf [88]. Da bei der Anregung solcher Übergänge nur Photonen mit bestimmten Energien absorbiert werden können und das ursprüngliche Spektrum der Lichtquelle des Spektrometers bekannt ist, lässt sich messen, wie viele Photonen einer bestimmten Energie von den zu untersuchenden Molekülen absorbiert werden. Anhand dieser Energien ist es möglich auf die zu Grunde liegenden Elektronenübergänge zu schließen, welche wiederum charakteristisch für bestimmte Bindungen oder Moleküle sind. Der experimentelle Aufbau besteht aus mehreren Lampen mit hoher Intensität und Spektralbreite, die je nach Messbereich umgeschaltet werden können. Ein Monochromator selektiert das Licht wellenlängenabhängig und durchstrahlt damit die Probe. Abhängig von der Wellenlänge wird das Licht reflektiert oder absorbiert und der restliche Teil transmittiert. Das transmittierte Licht wird von einem Photodetektor aufgenommen und mit einem Referenzstrahl, der die Probe umläuft, abgeglichen [70].

Für die Untersuchungen wurde ein LAMBDA 1050 von PERKINELMER benutzt. Dieses Gerät beinhaltet drei Detektoren: Einen Photoelektronenvervielfacher, welcher einen Bereich von 175 - 860 nm abdeckt, einen polykristallinen Bleisulfid-Detektor, welcher für Wellenlängen von 2500 - 3300 nm geeignet ist und einen Indiumgalliumarsenid-Detektor, welcher im Bereich von 860 - 2500 nm seinen Einsatz findet. Da sich diese Detektoren in ihren Einsatzbereichen ergänzen, können somit Spektren im Bereich von 175 - 3300 nm aufgenommen werden. In dieser Arbeit wurde mit diesem Spektroskop die Absorption der Prekursoren untersucht (siehe Unterabschnitt 2.1.3).

4.7.6 FTIR-Spektroskopie

Ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR-Spektrometer) dient dazu, ein Infrarotspektrum einer meist gasförmigen oder flüssigen Probe aufzunehmen. Anders als beispielsweise bei dem in Unterabschnitt 4.7.5 erwähnten UV/VIS-Spektrometer nimmt das FTIR-Spektrometer ein Interferogramm auf, aus welchem dann mittels Fourier-Transformation das resultierende Spektrum errechnet wird. Somit wird das Spektrum nicht direkt durch schrittweises Durchlaufen des Wellenlängenbereichs aufgenommen,

was einige Vorteile mit sich bringt. Beispielsweise sind deutlich schnellere Messungen möglich und die Geräte sind kleiner als dispersive Spektrometer taugen somit auch für mobile Anwendungen [28]. Prinzipiell kann der Aufbau eines solchen FTIR-Spektrometers auf einem Michelson-Interferometer basieren. Hierbei wird die Probe in den Strahlengang vor den Detektor platziert und durch die laterale Bewegung eines Spiegels ein Interferogramm aufgenommen.

Zur Vermessung von Gitterstrukturen (Abschnitt 5.5) wurde ein FTIR-Spektrometer SPECTRUM 2000 mit AutoImage Mikroskop von PERKIN ELMER verwendet. Das Mikroskop kann Proben sowohl im Transmissions- als auch im Reflexionsmodus vermessen. Der Messbereich liegt zwischen 7800 cm^{-1} und 600 cm^{-1} . Es ist eine minimale Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ einstellbar.

Die Proben wurden im Transmissionsmodus vermessen. Zunächst mit einem Mischeinfallswinkel, der später durch eine angefertigte Blende auf etwa 0° reduziert wurde. Gleichzeitig wurde das Substrat mit Hilfe einer einstellbaren Halterung um 28° gekippt, sodass der Strahl senkrecht auf dieses trifft. Die Fokussierung auf die Gitterstrukturen mit Hilfe eines Weißlichtmikroskops wurde im Reflexionsmodus durchgeführt, da dies im Transmissionsmodus durch die Blende verhindert wird.

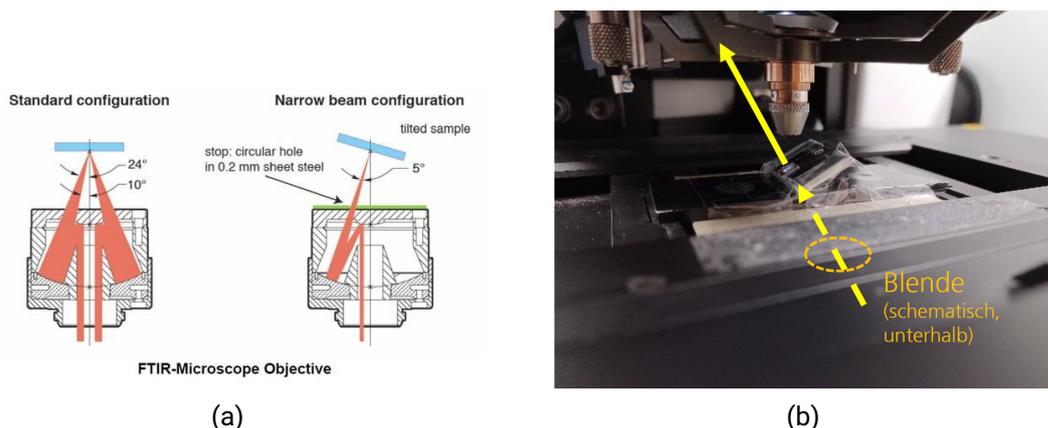


Abbildung 4.14: (a) Schematische Darstellung des Strahlengangs. (b) Die konstruierte Blende wird auf das untere Cassegrain-Objektiv des FTIR-Spektrometers gelegt. Es wird immer nur ein Loch zum Ablenden des Strahls benutzt, die anderen werden abgedeckt. Die Probenhalterung weist einen Winkel von 28° auf.

4.7.7 Rasterkraftmikroskopie

Ein Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscopy (AFM)) dient zur Abbildung von Oberflächenstrukturen und -eigenschaften im nm- und sub-nm-Bereich und zur Messung von Oberflächenkräften der Größenordnung $0,1\text{-}1\text{ nN}$. Allgemein besteht der Aufbau eines AFMs aus einer mikroskopischen Spitze (Spitzenradius circa $10\text{-}50\text{ nm}$), welche an einer Balkenfeder, genannt Cantilever, befestigt ist. Durch Annähern der Spitze an die Oberfläche der Probe entstehen repulsive Wechselwirkungen. Diese Kräfte werden

auf den Cantilever übertragen, der dadurch eine Auslenkung erfährt. Die Oberfläche wird mit der Spitze abgerastert und so entsteht ein dreidimensionales Abbild der Probe. Zur Messung der Auslenkung des Cantilevers wird ein Laserstrahl eingesetzt, welcher entsprechend der Krümmung des Cantilevers mit unterschiedlichen Winkeln zu einer ortssensitiven Photodiode reflektiert wird. Die Ausgangsspannung dieser Photodiode ist proportional zur Auslenkung der Feder [125].

Das AFM der Marke AGILENT TECHNOLOGIES 5420 SCANNING PROBE MICROSCOPE wurde zum Vermessen von Gittern und punktuellen Abscheidungen verwendet. Es hat einen Scanbereich von $90\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ und ein Rauschen von $0,5\ \text{\AA}$.

5 Ergebnisse und Diskussionen

5.1 Untersuchungen zur Auswahl des geeigneten Prekursors mit (hfac)Ag(VTES) und (hfac)Cu(VTMS)

Die Prekursoren (hfac)Ag(VTES) und (hfac)Cu(VTMS) wurden anhand ihres Absorptionsspektrums, das bei etwa 325 nm ein Maximum aufweist, ausgewählt und sollten mit unterschiedlichen experimentellen Ansätzen hinsichtlich ihrer Zersetzbarkeit untersucht werden. Beide Materialien eignen sich, um plasmonische Sensorik zu betreiben. Experimente zur Abscheidung aus der flüssigen und der Gasphase werden vorgestellt und es wird gezeigt, welche Dissoziationsart (photolytisch/pyrolytisch) für die jeweilige Aufspaltung vorliegt. Der Kupferprekursor weist Abscheidungen auf, die darauf hindeuten, dass keine rein photolytische Abscheidung vorliegt. Aus diesem Grund wird (hfac)Ag(VTES) ab Abschnitt 5.2 für weitere Abscheidungsexperimente benutzt.

5.1.1 Thermische Abscheidung von (hfac)Ag(VTES) aus der Flüssigphase

Die bekannten Literaturwerte für die thermische Abscheidung wurden zunächst in der Flüssigphase überprüft und die abgeschiedenen Schichten mit Hilfe eines REMs und einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie EDX analytisch ausgewertet. Die Analyse sollte Aufschluss darüber geben, ob die metallischen Abscheidungen zu einem hohen Anteil aus Metall bestehen, da die elektrische Leitfähigkeit der Abscheidung mit abnehmender organischer Verunreinigung steigt. Für die Wechselwirkung zwischen Licht und Nanostrukturen muss das Material, zur erfolgreichen Kopplung der elektromagnetischen Welle in die Nanostruktur, leitend sein. Bei der pyrolytischen Abscheidung aus der Gasphase liegt die typische Abscheidetemperatur des Silberprekursors zwischen 180 °C und 220 °C [43]. Die nachfolgenden Abscheidungen wurden bei einer Temperatur von 190 °C realisiert. Dabei wurde ein Tropfen unverdünnten Prekursors zwischen zwei Objektträger, unter Ausbildung eines dünnen Films, gegeben. Diese Objektträger wurden anschließend mit Hilfe einer Heizplatte erhitzt. Es bildet sich bei Erreichen der typischen Abscheidetemperatur ein dunkelgrauer, glänzender Film auf beiden Substratoberflächen aus. Dieser Film wird mit Hilfe einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) auf seine elementare Zusammensetzung hin untersucht (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: EDX-Analyse der photolytisch abgeschiedenen Partikel.

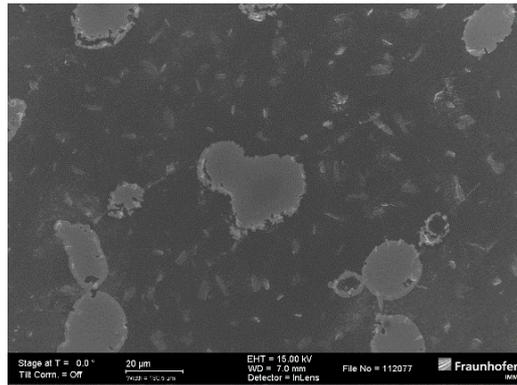
Element	Gewichts%	Atom%
C K	12,5	33,4
O K	3,5	7,0
F K	22,5	38,1
Na K	2,7	3,8
Cl K	0,2	0,2
Ag L	58,6	17,5

Dabei ist zu erkennen, dass die abgeschiedenen Schichten noch einen großen Anteil an organischen Rückständen enthalten. Dies ist unter Berücksichtigung des Abscheidungsprozesses erklärbar, wenn angenommen wird, dass der Prekursor zwischen den Deckgläsern keine Möglichkeit hatte, die organischen Reste abzuführen, wie es bei der Gasphasenabscheidung zu erwarten ist. Die in der Literatur beschriebenen thermischen Abscheidebedingungen konnten mit diesem Versuch bestätigt werden, auch wenn der relative, atomare Silbergehalt der Abscheidung nicht sehr hoch ist.

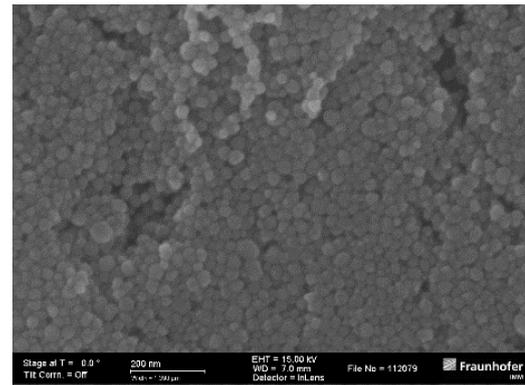
5.1.2 Photolytische Abscheidung von (hfac)Ag(VTES) mittels 1PA aus der Flüssigphase

Als Vorstufe zur photolytischen Zersetzung der Moleküle mittels 2PA wurde zunächst die 1PA in der Flüssigphase am Prekursor (hfac)Ag(VTES) untersucht. Es sollte nachgewiesen werden, dass eine photolytische Abscheidung ohne thermische Zersetzung des Prekursors durchführbar ist. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit für eine 1PA deutlich höher als für eine 2PA, die quadratisch mit der Intensität korreliert.

Die Experimente wurden mit Hilfe eines Diodenlasers mit einer Wellenlänge von 405 nm durchgeführt. Die Wellenlänge entspricht in etwa der halben Wellenlänge bzw. doppelten Photonenenergie des Ti:Sa-Lasers und liegt im gleichen Spektralbereich wie eine 2PA des genannten Lasers. Das Spektrum des Prekursors weist in diesem Bereich noch Absorption auf. Für diesen Versuch wurde die mittlere Laserleistung auf 120 mW eingestellt und die Belichtungszeit auf eine Minute festgesetzt. Hierbei konnte Abscheidung aus der Flüssigphase beobachtet werden. Der Prekursor wurde dabei sowohl zwischen Deckgläsern als auch ohne Deckelung auf Glas- beziehungsweise Silizium-Wafern appliziert. Der Prekursor wurde in diesem Experiment 0,05 molar mit Toluol verdünnt, um die Konzentration des Prekursors in der Gasphase zu simulieren.



(a)



(b)

Abbildung 5.1: REM-Aufnahme metallischer Inseln und Vergrößerung einer Insel-Struktur. Die Größe der kugelförmigen Kristallite beträgt circa 30 nm.

In dem Bereich des Laserstrahls bilden sich kleine Inseln mit einer Größe von einigen Mikrometern aus, die mit zunehmender Dauer der Belichtung anwachsen (Abbildung 5.1). Das REM zeigt, dass diese Inseln aus kleinen, kugelförmigen Kristalliten aufgebaut sind. Diese bestehen zu einem hohen Prozentsatz (65%) aus Silber, wie durch EDX nachgewiesen werden konnte (Tabelle 5.2). Dieser Versuch zeigt, dass grundsätzlich eine photolytische Abscheidung des Prekursors (hfac)Ag(VTES) mittels 1PA möglich ist. Es sollte demnach auch eine Abscheidung auf Grundlage einer 2PA in der Flüssigphase durchführbar sein. Allerdings ist auch zu erkennen, dass die Belichtungszeiten von einer Minute zu lang sind, um Nanostrukturen mit schnelleren Schreibgeschwindigkeiten zu generieren. Die notwendige Belichtungszeit kann durch höhere Bestrahlungsintensitäten reduziert werden. Dies lässt sich beispielsweise durch Fokussierung des Lichts mit einem Objektiv erreichen.

Tabelle 5.2: EDX-Analyse der photolytisch abgeschiedenen Partikel.

Element	Gewichts%	Atom%
C K	5,5	34,3
Ag L	94,5	65,7

5.1.3 Photolytische Abscheidung von (hfac)Ag(VTES) mittels 1PA aus der Gasphase

Der Prekursor sollte hinsichtlich seiner Zersetzbarkeit mittels 1PA in der Gasphase bei geringeren Prekursorkonzentrationen untersucht werden. Dazu wurde der reine Prekursor in einer beheizten Vakuumzelle verdampft und ein Quarzsubstrat mit einem 193-nm-Excimer-Laser (18 ns-Pulslänge und 0,057 mJ Pulsenergie) bestrahlt. Die Absorbanz des Prekursors ist in diesem Bereich hoch genug, damit die absorbierten Photonen eine photolytische Aufspaltung des Moleküls verursachen. Die durch eine quadratische

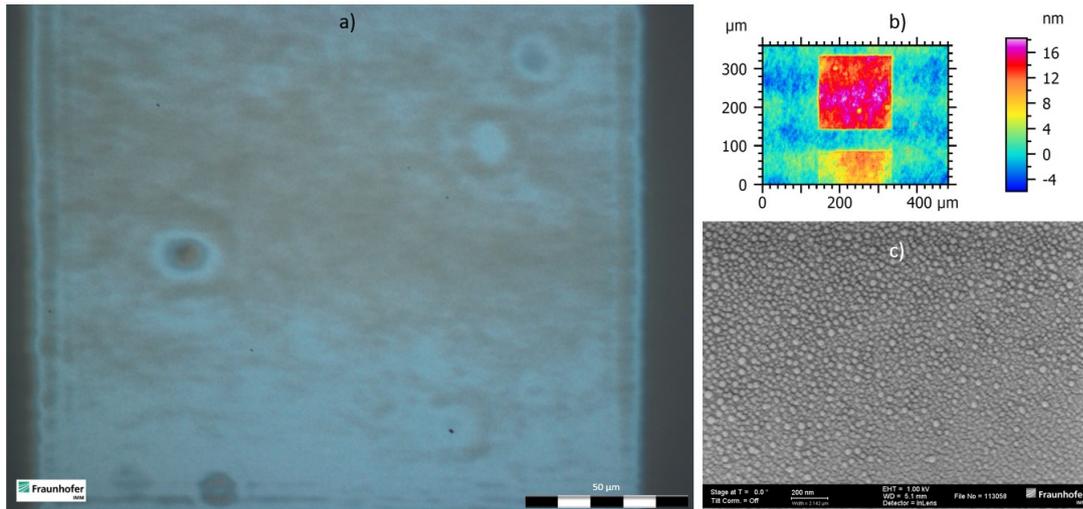


Abbildung 5.2: Metallische Abscheidungen mit einem 193-nm-Excimerlaser. (a) Quadratischer Abscheidungsbereich, welcher mit einer Pulsenergie von 0,057 mJ und einer Pulszahl von 1000 abgeschieden wurde. (b) Weißlichtinterferometrie an metallischen Schichten. Das mit einer Pulszahl von 1000 abgeschiedene Quadrat hat eine Höhe von etwa 15 nm. (c) Eine körnige Struktur der abgeschiedenen Schichten ist in der REM-Aufnahme zu erkennen.

Maske vorgegebene strukturelle Abscheidung in den bestrahlten Bereichen des Substrats zeigt, dass es möglich ist, den Prekursor in einem photolytischen Prozess durch 1PA zu zersetzen. Das Material wächst gleichmäßig im belichteten Bereich, abhängig von der Pulszahl, auf (siehe Abbildung 5.2). Das abgeschiedene Material besteht aus einer feinen körnigen Struktur und weist für eine Pulszahl von 1000 eine durch Weißlichtinterferometrie gemessene Schichtdicke von 15 nm auf. Eine EDX-Analyse wurde nach dem Sputtern des Substrats mit einer 30 nm dicken Goldschicht durchgeführt, damit sich dieses im REM nicht elektrisch auflädt und der Elektronenstrahl keine Ablenkung erfährt. Die atomare Elementverteilung ist:

Kohlenstoff (5,0 %), Silizium (30,9 %), Sauerstoff (62,3 %), Gold (1,2 %) und Silber (0,6 %). Nach Abzug des Hintergrundsignals des Quarzglassubstrats (Elemente: Si und O) aus dem Spektrum ist erkennbar, dass die abgeschiedenen Schichten zu 29,2% aus Silber bestehen. Im EDX-Spektrum wurden keine Rückstände des ursprünglichen Prekursors, wie Fluor, gemessen.

5.1.4 Photolytische Abscheidung von (hfac)Ag(VTES) mittels 2PA aus der Flüssigphase

Als nächster Schritt, hin zur Abscheidung aus der Gasphase, wurde untersucht, ob eine Abscheidung mittels 2PA aus der Flüssigphase möglich ist. Die Aufspaltung der metallorganischen Moleküle erfolgte mit einem Ti:Sa-Laser, der in Abschnitt 4.1.2 näher vorgestellt wird. Der Versuchsaufbau (siehe Abbildung 4.5) wurde leicht modifiziert, um Precursor zwischen zwei Objektträgern belichten zu können. Dazu wurde der Aufbau um ein Mikroskopobjektiv und einen Substrathalter auf einem xy-Mikrometertisch im aufgeweiteten Teil des Strahls erweitert. Mit diesem konnte der Fokus genau auf die Grenzfläche zwischen beiden Objektträgern eingestellt werden (siehe Abbildung 5.3). Im

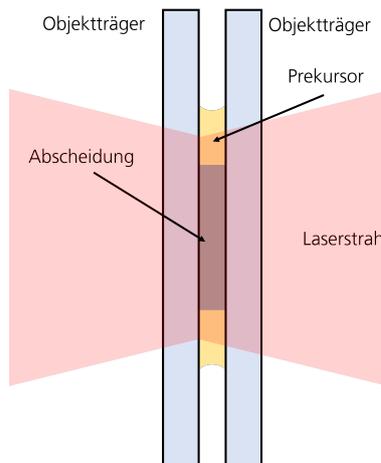
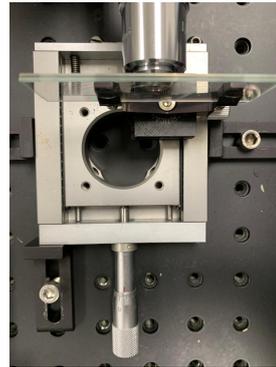
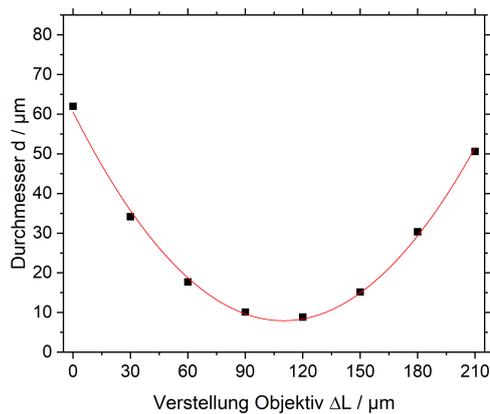


Abbildung 5.3: Versuchsaufbau zur Abscheidung metallischer Spots aus dem flüssigen Precursor auf einem Objektträger.

Experiment sollten zunächst dem Laserfokus entsprechende, punktförmige Strukturen (im Folgenden "Spot" genannt) zwischen den beiden Objektträgern abgeschieden werden. Dabei wurde sowohl die Belichtungsdauer als auch die Leistung des Lasers variiert.

Um mit dem Fokuspunkt exakt die Grenzfläche Substrat-Precursor zu treffen, wurde der Fokus des Objektivs mit Hilfe eines Mikrometertischs in Ausbreitungsrichtung (z-Richtung) des Laserstrahls um feste Abstände verstellt und Spots über eine festgelegte Zeit abgeschieden. In Abbildung 5.4 betrug die Verstellung $30\ \mu\text{m}$, wobei der Nullpunkt für die Startposition des Versuchs steht. Der minimale Durchmesser konnte für die Position $z = 109,86\ \mu\text{m}$ aus einer Fitkurve, die durch ein Polynom zweiter Ordnung beschrieben wird, ermittelt werden.



(a)

(b)

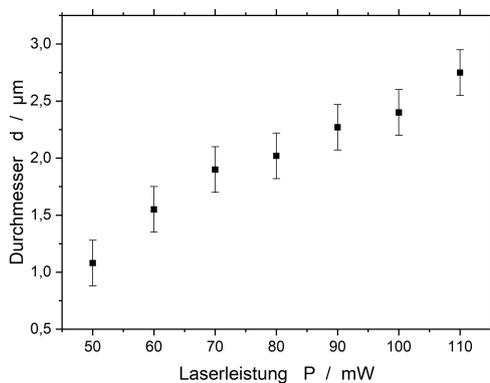
Abbildung 5.4: (a) Durchmesser der abgeschiedenen Spots aufgetragen über die Verstellung des Objektivs in z-Richtung. Bei der Verstellung des Objektivs wurde ein Fehler von $\pm 2 \mu\text{m}$ und für die Messung des Durchmessers von $\pm 0,5 \mu\text{m}$ angenommen. (b) Versuchsaufbau zur Abscheidung des flüssigen Prekursors. Zwei Objektträger sind auf zwei senkrecht zueinander angeordneten Mikropositioniertischen befestigt, die in x- und z-Richtung verfahren werden können.

Beim Trennen der Objektträger traten oft Beschädigungen an den Abscheidungen auf, sodass der Umriss nicht mehr klar zu erkennen und damit nicht auswertbar war. Ein Vergleich von zwei identischen Belichtungs- beziehungsweise Leistungsvariationen konnte daher nicht durchgeführt werden und nur einzelne Objektträger zur Auswertung verwendet werden. Im Folgenden sind einige denkbare Ursachen für unregelmäßige Abscheidungen gelistet:

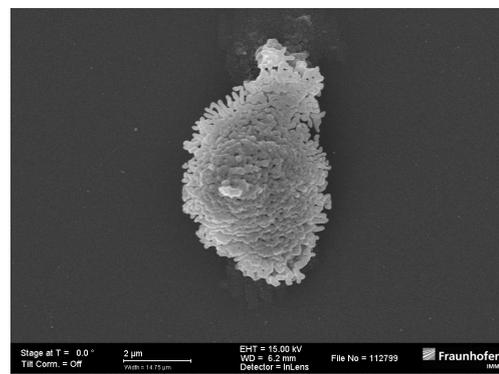
- Keine homogene Dicke des Prekursors (kann für unterschiedliche Ausdehnung der Strukturen sorgen)
- Falsche Fokusslage des Lasers (veränderter Durchmesser der Strukturen)
- Luftblasen in der Prekursorschicht (keine Abscheidung möglich)
- Verunreinigungen auf der Oberfläche (vermehrte Nukleation und thermische Abscheidung)
- Verkippung des Objektträgers (dadurch verstellt sich der Fokuspunkt relativ zur Grenzfläche Substrat-Prekursor)

Abscheidung von (hfac)Ag(VTES)

Der Silberprekursor (hfac)Ag(VTES) wurde mit dem in Abbildung 5.4 (b) gezeigten Versuchsaufbau abgeschieden und die mittlere Laserleistung sowie die Belichtungszeit variiert. Der Durchmesser der abgeschiedenen Spots verkleinert sich mit abnehmender Belichtungsdauer und Leistung. Dies entspricht den Erwartungen die sich aus der Betrachtung des Ratenmodells in Abschnitt 2.3.7 ergeben. Der kleinste in Flüssigkeit abgeschiedene Spot hat einen Durchmesser von $1,08\ \mu\text{m}$ bei einer mittleren Laserleistung von $50\ \text{mW}$ und einer Belichtungsdauer von $10\ \text{s}$. In der REM-Aufnahme (Abbildung 5.5 (b)) sind Agglomerate zu erkennen, die sich an dem belichteten Punkt häufen. Eine photolytische Aufspaltung der Prekursormoleküle in der flüssigen Phase durch eine 2PA ist also möglich.



(a)



(b)

Abbildung 5.5: (a) Durchmesser der abgeschiedenen Struktur als Funktion der mittleren Laserleistung. (b) Punktförmige Abscheidung aufgenommen unter einem REM bei einer mittleren Laserleistung von $70\ \text{mW}$ und einer Belichtungszeit von $10\ \text{s}$.

Abscheidung von (hfac)Cu(VTMS)

Der Versuchsaufbau zur metallischen Zersetzung flüssigen Kupferprecursors wurde von den Versuchen mit (hfac)Ag(VTES) übernommen. Für den Kupferprekursor wurde die mittlere Laserleistung P zwischen $20\ \text{mW}$ und $150\ \text{mW}$ und die Belichtungszeit T zwischen $60\ \text{s}$ und $0,25\ \text{s}$ des Ti:Sa-Lasers variiert. Der Kupferprekursor weist trotz niedrigerer Laserleistung und Belichtungszeit circa zehnmals größere Spots als der Silberprekursor auf. Desweiteren konnte trotz mehrfacher Messung kein reproduzierbarer Zusammenhang zwischen den Durchmessern der abgeschiedenen Spots und der mittleren Laserleistung oder der Belichtungszeit gefunden werden. Im nachfolgenden Kapitel wird daher untersucht, ob (hfac)Cu(VTMS) ausschließlich durch eine 2PA angeregt wird oder ob noch weitere Depositionsmechanismen auftreten.

5.1.5 Dissoziationsarten für (hfac)Ag(VTES) und (hfac)Cu(VTMS)

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob die Abscheidungen auf einer photolytischen oder auf einer pyrolytischen Bindungsauftrennung der Prekursormoleküle beruhen. Die photolytische Auftrennung kann mittels einer 1PA oder einer 2PA erfolgen. Die pyrolytische Auftrennung kann durch Erhitzen des Substrats oder bereits abgeschiedene metallische Strukturen erfolgen. Diese Versuche wurden für die jeweiligen Prekursoren sowohl in der Flüssigphase (hohe Konzentration der Moleküle) als auch in der Gasphase (niedrige Konzentration der Moleküle) durchgeführt.

Flüssigphasenabscheidung

Im Versuchsaufbau zum Belichten von flüssigen Prekursoren wurde für (hfac)Ag(VTES) und (hfac)Cu(VTMS) untersucht, ob weitere Effekte auftreten. Dazu ist der Laser sowohl im gepulsten (für die 2PA) als auch im cw-Modus (für die 1PA) betrieben worden. Für (hfac)Ag(VTES) konnte rein optisch in einem Lichtmikroskop gezeigt werden, dass sich bei einer Belichtungsdauer von einer Minute und einer mittleren Leistung von 117 mW im gepulsten Betrieb ein Spot abgeschieden hat, der einen Durchmesser von etwa 4,51 μm aufweist. Im Vergleich dazu ist bei der Abscheidung im cw-Betrieb der Spot mit einem Durchmesser von circa 500 nm sehr klein, weshalb davon auszugehen ist, dass der dominante Abscheidemechanismus auf einem Substrat, das die Emissionswellenlänge des Ti:Sa-Lasers transmittiert, eine photolytische Abscheidung ist (nicht abgebildet).

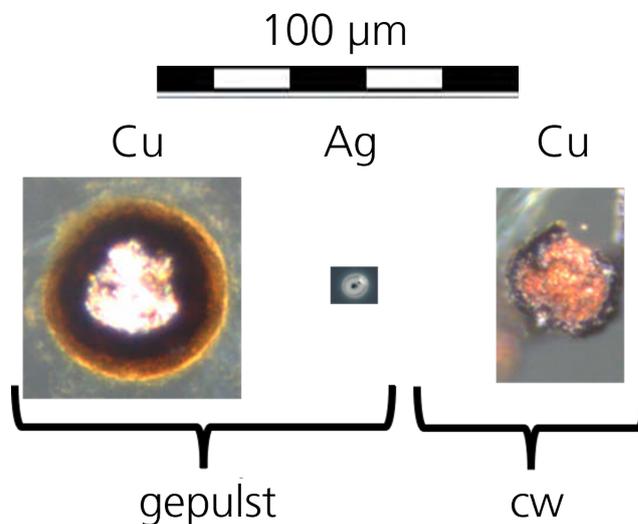


Abbildung 5.6: Mikroskopaufnahmen der abgeschiedenen Kupferstrukturen im gepulsten und kontinuierlichen Modus. Beide Kupfer-Spots wurden für 100 s bei einer Laserleistung von 100 mW belichtet. In der Mitte ist ein Spot aus Silber dargestellt, geschrieben mit einer mittleren Laserleistung von 120 mW im gepulsten Modus und einer Belichtungsdauer von 90 s.

Der Versuch wurde mit (hfac)Cu(VTMS) wiederholt und es wurden deutlich größere Spots beobachtet sowohl für den gepulsten Laserstrahl als auch für den cw-Modus (siehe Abbildung 5.6). Eine Ursache könnte hierbei sein, dass der Prekursor (hfac)Cu(VTMS) ähnlich wie (hfac)Cu(COD) nach dissoziativer Anregung lichtempfindlich im Bereich der doppelten Emissionswellenlänge des Lasers wird. Dadurch würde eine deutlich höhere Zersetzung der Moleküle auftreten und damit auch erhöhte Abscheidungen. Allerdings ist für Cu(hfac)₂, ein Spaltprodukt des (hfac)Cu(VTMS)-Moleküls, eine starke Absorptionsbande mit einem Maximum bei 690 nm gefunden worden (siehe Abschnitt 4.3). Es kommen daher auch 1PA-Prozesse bei der Abscheidung von (hfac)Cu(VTMS) in Betracht.

Auf einem hinter der Probe aufgestellten Schirm konnte der Abscheidungsprozess durch den nach dem Fokus auseinander laufenden Strahl in Durchlicht vergrößert dargestellt und beobachtet werden. Sobald sich eine metallische Schicht ausgebildet hat, kam es zu einem schnellen Anstieg der Deposition, was nach Abschnitt 2.3.7 auf einen pyrolytischen Prozess hindeutet. Nichttransparente Substrate für die Emissionswellenlänge des Lasers oder photolytisch abgeschiedene metallische Dünnschichten können sich durch Bestrahlung mit dem Laserstrahl erhitzen und es kann eine Mischung der Effekte auftreten, bei der die pyrolytische Abscheidung einen größeren Anteil hat. Die Verwendung des (hfac)Cu(VTMS)-Prekursors zum Schreiben von sub- μm -Strukturen ist nach den vorliegenden Ergebnissen nicht geeignet. Der Versuch einer Abscheidung aus der Gasphase wurde dennoch unternommen, da in diesem Fall niedrigere Konzentrationen vorliegen, was ein schnelles Aufwachsen verhindert.

Gasphasenabscheidung

In dem Gasphasenprozess wurde ebenfalls eruiert, welcher Effekt (pyrolytisch oder photolytisch) der Abscheidung zu Grunde liegt. Dafür wurde mit dem Ti:Sa-Laser in verschiedenen Modi (cw und gepulst) und einer mittleren Leistung von $P=100\text{ mW}$ auf Glas abgeschieden. Es konnte keine Abscheidung von Silbermolekülen im cw-Modus beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass der dominante Effekt photolytischer Natur ist. Dieses Ergebnis konnte auch in weiteren Versuchen bestätigt werden, bei denen Strukturen im sub- μm -Bereich abgeschieden werden konnten.

Der Prekursor (hfac)Cu(VTMS) wurde probeweise mit dem gepulsten Laserstrahl und den gleichen Parametern wie für (hfac)Ag(VTES) abgeschieden. Dabei entstanden sehr große Strukturen, die eine Höhe von etwa $30\ \mu\text{m}$ und eine Breite von etwa $85\ \mu\text{m}$ aufweisen. Dies bestätigt die Ergebnisse, die in der flüssigen Phase für den Kupferprekursor gefunden wurden und schließt diesen von der weiteren Verwendung aus.

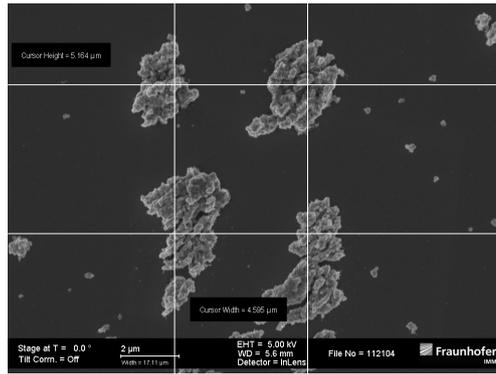
Zur Generierung klar definierter Strukturen wurde daher (hfac)Ag(VTES) zur weiteren Untersuchung in der Gasphase verwendet. Dennoch kann die Kenntnis über eine kontrollierte laserinduzierte Gasphasenabscheidung von (hfac)Cu(VTMS) nützlich sein, um verschiedene Anwendungsfelder wie z. B. die Verbindungstechnik, um neue Methoden zu ergänzen.

5.2 Photolytische Abscheidung von (hfac)Ag(VTES) mittels 2PA aus der Gasphase (Prozesskammer I)

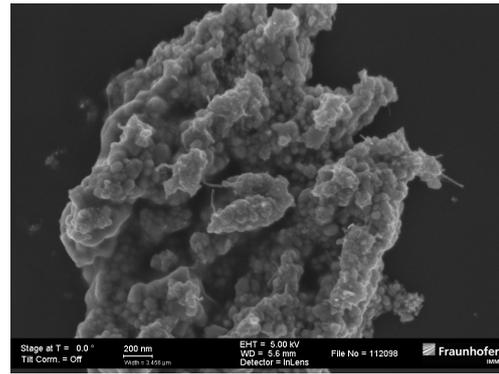
Die Versuche zur photolytischen Abscheidung mittels 2PA aus der Gasphase wurden zunächst mit der Prozesskammer Model I aus Abbildung 4.1 durchgeführt. Dabei wurden die Parameter Druck, Temperatur und Durchfluss in der Prozesskammer variiert. Es konnte ein Parametersatz gefunden werden, bei dem eine Abscheidung möglich ist. Die Temperatur während des Abscheidungsprozesses betrug 50 °C und der mit Toluol verdünnte Prekursor (hfac)Ag(VTES) hatte eine Konzentration von 0,2 M in der flüssigen Phase. Neben diesen Parametern ist aber auch der Prozessablauf von Bedeutung. Das Substrat ist sehr vibrationsempfindlich gegenüber starken Druckschwankungen, was durch ein langsames Aufdrehen der Ventile verhindert werden kann. Der Stickstoff kann weiterhin über den Bubbler in die Prozesskammer strömen. Dieser wird jedoch bei Erreichen des Zieldrucks von etwa 250 mbar abgeschaltet, sodass der Druck im System konstant bleibt. Die Abscheidungen wurden in einem statischen System ohne Durchfluss vorgenommen. Nach Ende des Schreibprozesses wird zunächst das Substrat entnommen, indem über eine Bypass-Leitung der Druck in der Prozesskammer dem Umgebungsdruck angepasst wird und dann das Substrat herausgenommen werden kann. Der Bubbler wird anschließend mit Toluol gereinigt. Die Versuche zur Abscheidung von metallorganischen Prekursormolekülen mittels 2PA aus der Gasphase wurden mit einem Standardobjektiv, das einen Arbeitsabstand von 3,3 mm und eine numerische Apertur von 0,4 aufweist, durchgeführt.

Um zu gewährleisten, dass der Laserfokus in der Substratebene liegt, wurde das Substrat in 1- μ m Schritten in axialer Richtung des Laserstrahls verfahren. Es wurden jeweils Felder von vier Spots abgeschieden, die einen Abstand von 5 μ m zueinander aufweisen (siehe Abbildung 5.7). Dies stellt ein geometrisch wiedererkennbares Muster dar, welches im Anschluss für analytische Zwecke leichter wiederzufinden ist. Die Belichtungszeit betrug pro 1- μ m-Schritt 10 s und die Gesamtbelichtungszeit für einen Spot 400 s bei insgesamt 40 Schritten. Die punktuelle Abscheidung wurde mittels manueller Fokussierung durchgeführt. Das Feld aus vier Spots konnte gut identifiziert werden (Abbildung 5.7). Es sind, ähnlich wie bei der Belichtung mit dem Diodenlaser (1PA), Agglomerationen von Partikeln zu erkennen, die nach oben wachsen. Die Spotgröße ist etwa 2 μ m groß und liegt damit über dem Beugungslimit des Ti:Sa-Laser und der zu erwarteten Größe der Spots bei einer 2PA. Die Prozessparameter wurden im Folgenden weiter optimiert, um kleinere Strukturen abscheiden zu können. Für einen ersten Nachweis, dass das Abscheiden von definierten Strukturen aus der Gasphase möglich ist, sind die in Abbildung 5.7 dargestellten Strukturen gut geeignet.

Die Spot-Felder wurden mittels EDX analysiert, um die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Strukturen zu bestimmen. Da der gewählte Bildausschnitt bei der REM-EDX-Analyse aber noch große Teile des Siliziumsubstrats erfasst hat, sind in der chemischen Zusammensetzung des analysierten Bereichs auch große Siliziumanteile vorhanden (Tabelle 5.3). Gleichsam sind auch noch geringe Mengen an Fluor vorhanden, welche in den Analysen der Vorversuche nicht auftraten. Der verwendete Prekursor enthält Fluor und es ist anzunehmen, dass dies Rückstände der Zersetzung sind. Der hohe



(a)



(b)

Abbildung 5.7: (a) REM-Aufnahme eines Felds aus vier abgeschiedenen Silber-Spots. (b) Vergrößerte Struktur eines Spots.

Anteil an Silber lässt darauf schließen, dass die abgeschiedenen Strukturen hauptsächlich aus Silber bestehen, organische Reste können aber nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 5.3: EDX-Analyse der abgeschiedenen Spots aus Abbildung 5.7.

Element	Gewichts%	Atom%
C K	12,9	37,1
O K	1,3	2,9
F K	0,9	1,5
Si K	34,6	42,4
Ag L	50,3	16,1

Basierend auf den Erkenntnissen der punktuellen Abscheidung aus der Gasphase wurden anschließend Abscheidungen mit Vorschub des Substrats durchgeführt. Um den Prozessablauf zu vereinfachen, wurde für die abzuschneidende Struktur eine DXF-Datei erstellt und in das Programm zur Steuerung des Piezotischs eingegeben. Berechnungen zeigten, dass die Konzentration der Prekursormoleküle zu niedrig war, um hohe Abscheidungsraten zu erhalten (siehe Abschnitt 4.3.1). Daher wurde im Folgenden auf eine Verringerung der Konzentration durch die Beimischung von Toluol oder Stickstoff als Trägergas verzichtet. Es wurde eine neue Prozesskammer (Abschnitt 4.1.1) konstruiert, die ein Verdampfen direkt am Ort der Abscheidung ermöglicht. Um eine klare Vorstellung zu erhalten, bei welchen Temperaturen und Drücken der Precursor verdampft, wurde zunächst eine Dampfdruckkurve (siehe Abbildung 4.8) aufgezeichnet. Die Optimierung der Prozesskammer und die bessere Kenntnis des Dampfdrucks führten zu deutlich verbesserten Ergebnissen, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

5.3 Photolytische zweidimensionale Abscheidungen von (hfac)Ag(VTES) mittels 2PA aus der Gasphase

Die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Versuche wurden alle in der optimierten Prozesskammer (Modell II) durchgeführt. Die Abscheidungsversuche wurden zunächst mit einem Standard DIN Objektiv durchgeführt. Dieses wurde aufgrund seines zu geringen Arbeitsabstands durch ein unendlich korrigiertes plan-apochromatisches Objektiv von ΜΙΤΤΥΓΟ, das eine numerische Apertur von 0,7 aufweist, ersetzt. Durch Aufheizen der Prozesskammer verschiebt sich der Fokuspunkt, weshalb eine Korrektur vor Beginn des Schreibvorgangs durchgeführt werden muss. Zur Charakterisierung der Prozesskammer wurde deren Leckrate für verschiedene Drücke aufgezeichnet worden, damit deren Einfluss bei der späteren Konzentrationsberechnung in Unterabschnitt 5.3.6 berücksichtigt werden kann. Außerdem wird der Einfluss verschiedener Prozessparameter wie Laserleistung, Temperatur und Schreibgeschwindigkeit auf die Größe der Abscheidungen untersucht. Es werden Prozessfenster für das Schreiben zweidimensionaler Strukturen erarbeitet und in Langzeitversuchen der Zeitpunkt bestimmt, ab dem die Partialdruckänderung minimal wird.

5.3.1 Einfluss der Temperatur auf die Fokusslage

Durch das Aufheizen der Prozesskammer nach Einbringen des Substrats kann es zu einer thermisch induzierten Verschiebung der Fokusslage kommen. Die gemessene, mittlere Verstellung der Fokusslage K ist in Abbildung 5.8 graphisch relativ zur eingestellten Fokusslage bei Raumtemperatur dargestellt. Die aufgetragenen Werte sind über acht Versuche gemittelt. Es kann ein linearer Anstieg der mittleren Verstellung festgestellt werden, der hauptsächlich während der Aufheizphase der Prozesskammer auftritt. Der Fehler der Ordinate ist über die Standardabweichung des Mittelwerts gegeben, wohingegen der Fehler auf der Abzisse Schwankungen der Temperaturregelung entspricht.

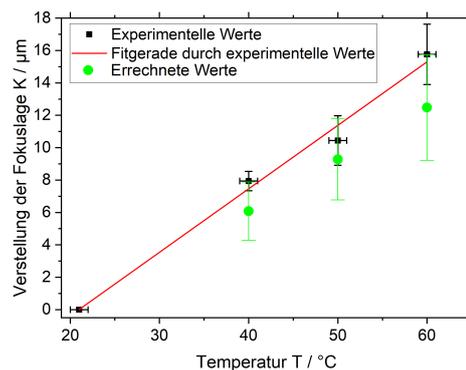


Abbildung 5.8: Fokusverstellung als Funktion der Temperatur.

Die Längenausdehnung der Kammer kann wie folgt berechnet werden [80]:

$$\Delta l = l_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (5.1)$$

Der Längenausdehnungskoeffizient des Stahls der Prozesskammer (1.4401) beträgt: $\alpha_{V4A} = 16,0 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$ [109]. Die Anfangslänge der Prozesskammer beträgt $l_0 = 0,02$ m. Als Anfangstemperatur wird die Raumtemperatur (21°C) angenommen.

Diese errechneten Werte sind parallel verschoben zu den gemessenen Werten für die Änderung der Fokallage. Zu beachten ist, dass die Messung der Temperatur an der Kammeroberfläche stattfindet, bei der die Wärme durch Konvektion in die Umgebung abgegeben wird. In der Kammer kann es zu höheren Temperaturen kommen, das führt zu einer Verschiebung der Messwerte nach oben gegenüber den theoretisch berechneten Werten. Weiterhin ist die Geometrie der Prozesskammer nicht eben und die Länge abgeschätzt, was ebenfalls eine Verschiebung der Messwerte verursachen kann. Diese Abschätzungen spiegeln sich in den Fehlerbalken der berechneten Werte wider.

Die Lage des Fokuspunkts wurde mit Hilfe eines Monitors und einer CCD-Kamera überwacht und wurde erst nach Erreichen der Solltemperatur, bevor der Schreibvorgang beginnt, auf die Substratoberfläche fokussiert. Auf diese Weise lässt sich eine Verschiebung der Fokallage ausgleichen.

5.3.2 Leckrate der Prozesskammer

Die Leckrate wurde bei Raumtemperatur, 40 °C, 50 °C und 60 °C aufgenommen. Der Druckanstieg in der Kammer durch einströmendes Gas ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Der Druckverlauf weist dabei einen linearen Anstieg als Funktion der Zeit auf. Während des Messzeitraums hat daher keine Temperaturveränderung stattgefunden. Der Druck steigt linear mit der Zeit, die Leckrate ist also konstant. Die Leckrate steigt außerdem mit der Temperatur an, was durch eine Ausdehnung der Prozesskammer bei höheren Temperaturen verursacht werden kann (siehe Abschnitt 5.3.1). Der Deckel der Prozesskammer wird bei jedem Befüllvorgang demontiert und wieder befestigt. Hier muss darauf geachtet werden, dass der Deckel über die Verschraubung auf die Dichtung gepresst wird.

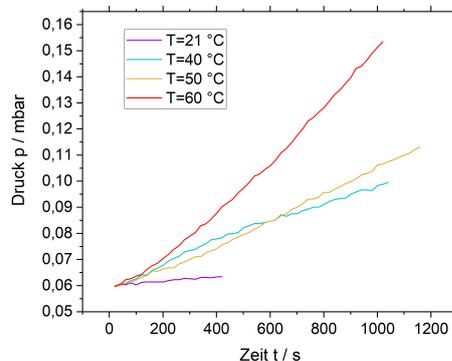


Abbildung 5.9: Anstieg des Drucks bei Raumtemperatur, 40 °C, 50 °C und 60 °C. Die Kurven für 40 °C und 50 °C entwickeln sich nicht wie anfangs beschrieben. Der Trend der Kurven weist die erwarteten Verläufe allerdings auf.

Die Leckrate kann wie folgt berechnet werden [48]:

$$Q_L = \frac{\Delta p \cdot V}{\Delta t} \quad (5.2)$$

Das Volumen der Kammer beträgt näherungsweise $V = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$. Eine Bestimmung des Volumens ist mittels CAD-Modell erfolgt. Allerdings ist das Volumen des an die Prozesskammer montierten Drucksensors nicht bekannt und wurde abgeschätzt. Die Druck- und die Zeitdifferenz können an dem Graphen abgelesen werden. Die höchste Leckrate für $T=60^\circ\text{C}$ liegt bei:

$$Q_L(60^\circ\text{C}) = \frac{12,43 \text{ Pa} \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3}{940 \text{ s}} = 1,72 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{s}}$$

Dieser Wert ist sehr gering, was auf eine sehr hohe Dichtigkeit der Anlage hinweist. Die unterschiedlichen Leckraten spiegeln sich auch in den Messungen des Drucks in der Kammer mit einem Prekursor wider und können aus diesen herausgerechnet werden.

5.3.3 Einfluss von Schreibgeschwindigkeit und Laserleistung auf die Abscheidung

Der Schlüssel zum Aufbau von dreidimensionalen Strukturen liegt in einer definierten Abscheidung der ersten Lage, die direkt mit dem gewählten Substratmaterial verbunden ist. Die Abscheidung muss zum einen derart auf das Substrat appliziert werden, dass beide fest miteinander verbunden sind, da die Struktur kopfüber geschrieben wird. Zum anderen muss der Abscheidungsprozess kontrollierbar sein, um die Dimensionen der Abscheidungen einstellen zu können. Zu Beginn wurde die Abscheidbarkeit des Prekursors (hfac)Ag(VTES) bei einer festen Temperatur von 40°C für verschiedene Schreibgeschwindigkeiten und Laserleistungen untersucht. Die Strukturen wurden zweidimensional auf ein Glassubstrat abgeschieden und geeignete Prozessparameter gesucht, um mit deren Kenntnis die erste Lage einer dreidimensionalen Struktur präzise schreiben zu können. Die nachfolgenden Lagen einer 3D-Struktur erfordern neue, angepasste Prozessparameter, die in einem späteren Kapitel erarbeitet werden (siehe Abschnitt 5.4). Alle Experimente wurden bei einem mittleren Druck von $1,53 \text{ mbar} \pm 0,50 \text{ mbar}$, der sich bei einer Temperatur von 40°C einstellt, in der optimierten Prozesskammer (Modell II) durchgeführt. Der Laserstrahl wurde mit einem Standard DIN Objektiv, das eine numerische Apertur von 0,65 aufweist, fokussiert. In der Literatur finden sich für das Laserdirektschreiben von Polymeren Schreibgeschwindigkeiten von einigen zehn Mikrometern pro Sekunde [42, 56]. Das metallische Abscheiden von Nanostrukturen via FEBID findet je nach Prekursortyp mit Schreibgeschwindigkeiten von einigen zehn nm/s bis 500 nm/s statt [126]. In Vorversuchen wurden Spots abgeschieden (siehe Abschnitt 5.2). Aus deren Durchmesser D und der gewählten Belichtungszeit T wurde eine Schreibgeschwindigkeit v zur kontinuierlichen Abscheidung von metallischen Linien auf einem Glassubstrat abgeschätzt:

$$v = \frac{D}{T} \tag{5.3}$$

Diese beträgt ca. $1 \mu\text{m/s}$, bei einem Fokusdurchmesser D von $2 \mu\text{m}$ und einer Belichtungszeit T von 2 s. Die Schreibgeschwindigkeit liegt also im gleichen Bereich wie die Schreibgeschwindigkeiten der beiden anderen Verfahren.

Größe des Depositionsbereichs in axialer Richtung des Laserstrahls

Die Schichtabscheidung auf der Oberfläche findet räumlich begrenzt nur dort statt, wo Prekursorkonzentration, Schreibgeschwindigkeit und Photonenfluss derart miteinander wechselwirken, dass eine Aufspaltung des Prekursormoleküls mit anschließender Nukleation stattfinden kann. Dieser Bereich wird Depositionsbereich genannt, dessen Ausdehnung in diesem Abschnitt experimentell untersucht wird. Der Depositionsbereich umfasst dabei kontrollierte, homogene Abscheidungen und der maximale Depositionsbereich nicht homogene Abscheidungen, z. B. bei unterbrochenen Linien. Bei diesen Abscheidungen sind die gewählten Parameter nicht mehr passend für eine homogene Abscheidung, aber ausreichend, um unterbrochene Strukturen abzuschneiden. Es wird erwartet, dass die axiale Ausdehnung des schreibenden Voxels größer ist, als die laterale Ausdehnung. Dies ergibt sich aus der errechneten Rayleighlänge in Abschnitt 4.1.4. Die Kenntnis der axialen Ausdehnung der Abscheidung ist wichtig, um bei der Generierung von überhängenden dreidimensionalen Strukturen darunterliegende Bereiche nicht doppelt zu belichten. Außerdem ist der Layer-by-Layer-Aufbau von dreidimensionalen Strukturen von der Größe des axialen Depositionsbereichs abhängig, da dieser neben der tatsächlichen Abscheidungshöhe als Anhaltspunkt für einen Versatz des Laserfokus in axialer Richtung benutzt werden kann.

Zunächst wurden Versuche durchgeführt, um den Depositionsbereich in z-Richtung (entlang des Laserstrahls) zu untersuchen. Dazu wurde der Abstand zwischen Fokuspunkt und Substratoberfläche in 1 μm -Schritten verändert. Die Fokallage wurde sowohl in die Substratebene als auch von dieser weg bewegt. Auf diese Art und Weise kann untersucht werden, ab welcher Distanz sich das Abscheideverhalten verändert. In Abbildung 5.10 ist die tolerierbare Abweichung $|\Delta z|$ von der Substratebene z_0 , die für eine sichtbare Abscheidung erlaubt ist, als Funktion der mittleren Laserleistung P beziehungsweise der Schreibgeschwindigkeit v dargestellt. Δz steigt mit zunehmender Laserleistung und sinkt mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit (Abbildung 5.10 (b)).

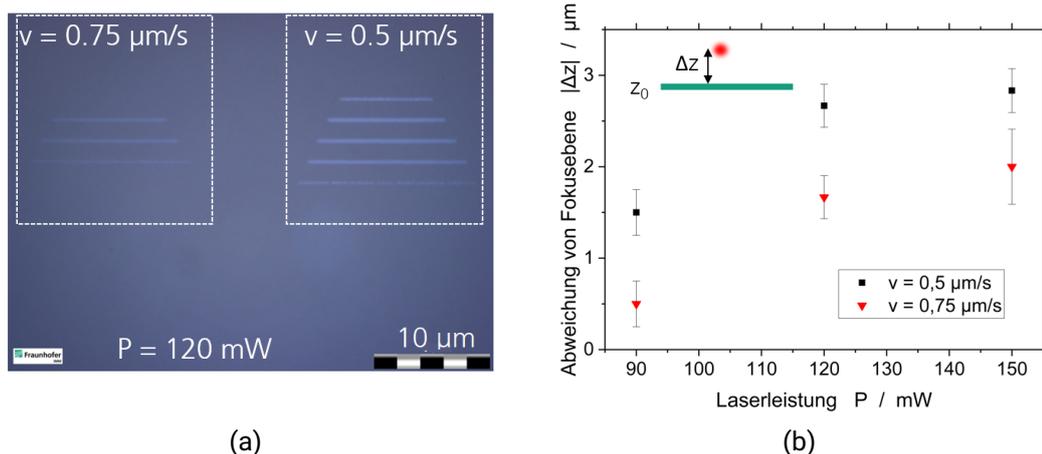


Abbildung 5.10: (a) Abgeschiedene Linien bei 120 mW und verschiedene Schreibgeschwindigkeiten (benachbarte Linien weisen jeweils ein Δz von 1 μm relativ zueinander auf). (b) Tolerierbare Abweichung von der Substratebene als Funktion der mittleren Laserleistung.

$|\Delta z|$ nähert sich für höhere Schreibgeschwindigkeiten und niedrige Laserleistungen der berechneten Rayleighlänge von $Z_R = 519,7$ nm an. Für größere Laserleistungen oder niedrigere Schreibgeschwindigkeiten wächst der Bereich, in dem eine Abscheidung möglich ist. Die Abhängigkeit der Strukturgröße von der Laserleistung ist ebenfalls im vorgestellten Ratenmodell (Abschnitt 2.3.7) beschrieben und daher erwartet worden. Die Korrelation mit der Schreibgeschwindigkeit stellt die zeitliche Komponente der Ratengleichung dar und entspricht unter Berücksichtigung der Laserleistung in diesem Fall einer Bestrahlungsdosis.

Größe des Depositionsbereichs lateral zur Ausbreitung des Laserstrahls

Die laterale Ausdehnung des Depositionsbereichs ergibt sich aus den Breiten der abgeschiedenen Strukturen. Die mittlere Laserleistung und die Schreibgeschwindigkeit wurden variiert, um spezifische Parameter für definierte Strukturgrößen zu erhalten. Daraus lässt sich die Breite eines Voxels an verschiedenen axialen Positionen ableiten. Der berechnete Fokussdurchmesser liegt bei $D_0 = 727,6$ nm (Abschnitt 4.1.4). Es ist wichtig, die Beziehung zwischen diesen Parametern genau zu kennen, um Schreibtechnologien und Methoden zur Herstellung dreidimensionaler Strukturen zu entwickeln. Ziel ist es, Strukturgrößen unterhalb der beugungsbegrenzten Auflösung des Objektivs schreiben zu können. Die Linienbreiten nehmen mit höherer Laserleistung zu und mit höherer Schreibgeschwindigkeit ab (Abbildung 5.11 (a)). Die untersuchten Linienbreiten liegen unterhalb des Rayleighdurchmessers, was auf den 2PA-Mechanismus bei der Abscheidung zurückgeführt wird.

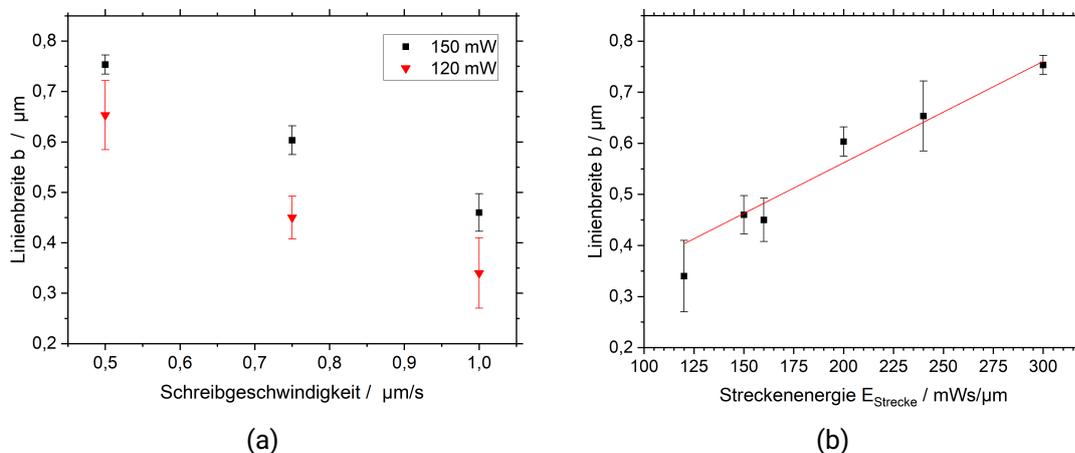


Abbildung 5.11: (a) Linienbreite als Funktion der Schreibgeschwindigkeit für zwei verschiedene Laserleistungen. (b) Linienbreite als Funktion der Streckenenergie.

Um zu überprüfen, ob eine Korrelation zwischen den ermittelten Daten aus Abbildung 5.11 (a) besteht, wird die relevante Dosis oder Energiezufuhr pro Längeneinheit P/v (Streckenenergie) betrachtet. Mit Hilfe von Gleichung 5.3 lässt sich die Streckenenergie $E_{Strecke}$ wie folgt berechnen:

$$E_{Strecke} = \frac{P}{v} = \frac{P \cdot T}{D_0} \quad (5.4)$$

In den Experimenten hat sich gezeigt, dass die Streckenenergie $E_{Strecke}$ für eine bestimmte Linienbreite bei definiertem Druckbereich konstant ist (siehe Abbildung 5.11 (b)). Es wird erwartet, dass diese Kurve für hohe Streckenenergien abflacht, da die Breite der abgeschiedenen Linien nicht unendlich anwachsen kann.

In einigen Versuchen konnte beobachtet werden, dass eine Verbreiterung der Struktur bei niedrigen Geschwindigkeiten stattfindet. Diese Verbreiterung ist oft "tropfenförmig" (siehe Abbildung 5.12). Versuche zeigten, dass diese Verbreiterung abhängig von der Streckenenergie (P/v) ist.

In Tabelle 5.4 wird dieses Verhältnis für verschiedene Temperaturen berechnet und statischen Abscheidungen gegenübergestellt. Bei einer errechneten Größe des Laserfokus von 727,6 nm im Durchmesser wird ein einzelner Punkt einer geschriebenen Linie, je nach Geschwindigkeit, einer bestimmten Belichtungszeit ausgesetzt. Ein Grund für eine schnellere Abscheiderate könnte ein thermischer Effekt sein, der durch Absorption der Emissionswellenlänge das Substrat erhitzt. Verunreinigungen auf dem Substrat können ebenfalls durch den Laser thermisch aktiviert werden, sodass dort ein vermehrtes Aufwachsen zu beobachten ist.

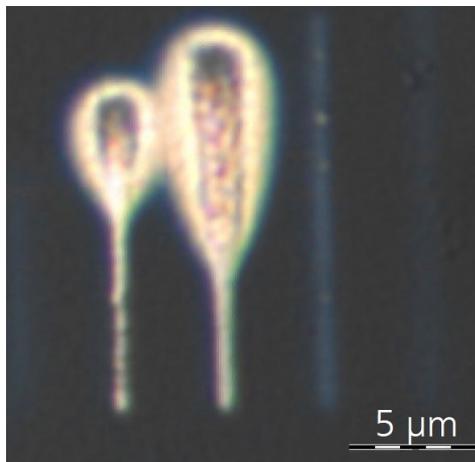


Abbildung 5.12: Verbreiterung der Linie und eine vermehrte Abscheidung von Prekursormolekülen. Die Linien wurden bei einer Temperatur von 60 °C, einer Schreibgeschwindigkeit von 1 µm/s und einer mittleren Laserleistung von 100 mW abgeschieden.

In Erscheinung tritt dieser Effekt allerdings erst ab einer bestimmten Streckenenergie. Bei statischen Abscheideversuchen von Prekursoren, bei denen der Fokus nicht verfahren wurde, liegt die Grenze, bei der keine Verbreiterung des abgeschiedenen Punkts auftritt bei einer Belichtungszeit T von 2 s und einer mittleren Leistung von 160 mW. Bei einer

errechneten Laserfokusgröße von 727,6 nm im Durchmesser entspricht dies einer Schreibgeschwindigkeit v von 364 nm/s (siehe Gleichung 5.4) und einer Streckenenergie von 440 mJ/ μ m (siehe Tabelle 5.4). Dieser Wert deckt sich mit experimentellen Beobachtungen. Eine einfache Möglichkeit zur Vermeidung dieser unkontrollierten Abscheidungen ist eine Erhöhung der Schreibgeschwindigkeit oder eine Reduzierung der Laserleistung. Zur Orientierung dienen die in Tabelle 5.4 angeführten Grenzen für Streckenenergien.

Tabelle 5.4: Für die Temperaturen von 40 °C und 60 °C wird die Streckenenergie ermittelt, ab der eine Verbreiterung der abgeschiedenen Linie beobachtbar ist. Bei einer höheren Konzentration an Prekursormolekülen (höherer Temperatur) nimmt die Aufwachsrate zu und dieser Effekt tritt schneller (bei niedrigerer Streckenenergie) auf. Außerdem wird statisch ein Punkt auf dem Substrat belichtet und geprüft, ab welchem Zeitpunkt hier eine Verbreiterung auftritt. Zur Berechnung der Streckenenergie wird die mittlere Laserleistung verwendet.

Temperatur / °C	Methode	Streckenenergie $E_{Strecke} / \text{mJ}/\mu\text{m}$
40	kontinuierlich	600
60	kontinuierlich	120
50	statisch	440

Die Grenze für die Streckenenergie ab der unkontrollierte Abscheidung auftritt, ist materialabhängig, weshalb die Werte aus Tabelle 5.4 ausschließlich für Glassubstrate gelten. Eine Verbreiterung der Struktur tritt bei metallisch beschichteten Substraten (z. B. 10 nm Chrom) auch bei höheren Schreibgeschwindigkeiten auf. Hier wurde erst ab einer Geschwindigkeit von 15 μ m/s keine Verbreiterung mehr beobachtet. Metalle können das Licht aufgrund der großen Menge an freien Ladungsträgern stark absorbieren und die Grenzenergie, bei der unkontrollierte Abscheidung auftritt, sinkt.

Einfluss der Schreibgeschwindigkeit und der Laserleistung auf die Voxelgröße bei einer Prozesstemperatur von 40 °C

Bei Polymeren, die durch Belichtung eines Fotoresists geschrieben werden, kann die Größe eines Voxels direkt an der entwickelten Struktur vermessen werden. Die abgeschiedenen Linien in Abschnitt 5.3.3 können als Querschnitte durch einen Abscheidungsvoxel verstanden werden. Der Fokus wurde dazu in axialer Richtung relativ zur Substratebene auf verschiedene z-Positionen verfahren, sodass die resultierende Abscheidung auf einem Substrat den Querschnitt durch den Voxel darstellt. Die Anzahl der z-Positionen, in denen Linien an einer Position abgeschieden wurden, multipliziert mit deren Abstand Δz zueinander gibt die axiale und die Breite der Linien die laterale Ausdehnung des Voxels an. Durch die Endpunkte der Querschnitte und deren axialem Abstand zueinander kann eine Ellipse gelegt werden und auf diese Weise die Länge der Haupt- und Nebenachse der Ellipse berechnet werden. Diese Methode erfordert mindestens drei Punkte, um eine Ellipse gut zu bestimmen. Die Ellipse kann als "Äquintensitätslinie", innerhalb derer die Intensität zu sichtbarer 2PA-Abscheidung führt, verstanden werden.

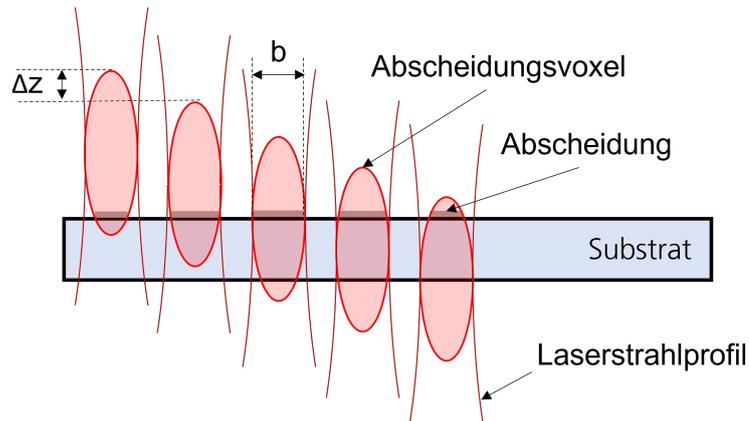


Abbildung 5.13: Fokusverstellung in Δz -Schritten relativ zur Substratebene in axialer Richtung und daraus resultierende Abscheidung, die für jede z-Position individuelle Breiten b aufweist.

In diesem Kapitel werden die abgeschiedenen Linien aus Abschnitt 5.3.3 untersucht. Zur Bestimmung der Voxelgröße werden nur homogene und lückenlos abgeschiedene Linien berücksichtigt. Der Abstand zwischen jedem Querschnitt beträgt $1\ \mu\text{m}$. Wenn der gewählte Abstand zwischen den z-Positionen größer als die axiale Ausdehnung des Voxels ist, ist eine Darstellung nicht mehr möglich. Im Folgenden wird der Einfluss der Schreibgeschwindigkeit und Laserleistung auf die Voxelgröße bei einer Temperatur von $40\ ^\circ\text{C}$ gezeigt. Es ist durch die genaue Kenntnis der Voxelgeometrie möglich, während eines Schreibvorgangs die laterale Größe der abgeschiedenen Struktur einzustellen, ohne Laserleistung oder Schreibgeschwindigkeit zu verändern. Es ist lediglich ein Versatz der Fokusposition in axialer Richtung relativ zum Substrat notwendig, sodass man z. B. einen geringeren Querschnitt des Voxels abscheidet.

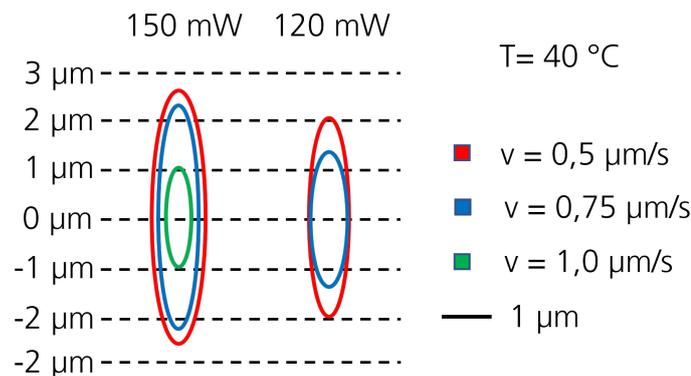


Abbildung 5.14: Darstellung des Aspektverhältnisses verschiedener Voxel. Die Größe der Voxel korreliert mit der mittleren Laserleistung und der Schreibgeschwindigkeit.

Die Ausdehnung eines Voxels ist wie zu erwarten abhängig von der gewählten Schreibgeschwindigkeit und der Laserleistung (siehe Abbildung 5.14). Bei schnelleren Schreibgeschwindigkeiten oder geringerer Laserleistung reduziert sich die Länge der Haupt- und

Nebenachse. In den Abbildungen 5.10 und 5.11 wurde dieser Zusammenhang ebenfalls dargestellt. Die größte Veränderung erfährt das Voxel in axialer Richtung. In Abschnitt 4.1.4 wurde erläutert, dass ein axial verschmiertes Voxel durch chromatische Aberration verursacht werden kann. Die Abscheidungen erfolgen unter Ausnutzung einer 2PA, die dazu notwendigen hohen Intensitäten liegen zentral im Fokus vor. Durch einen geringeren Photonenfluss in den Randbereichen des Voxels kann auch die kritische Anzahl an aufgespaltenen Molekülen, die zu einer erfolgreichen Nukleation und Agglomeration notwendig sind, nicht gegeben sein. Zum Schreiben dreidimensionaler Strukturen ist es von Vorteil einen begrenzten, symmetrischen Depositionsbereich zu haben. Die Parameter müssen demnach ständig den Anforderungen angepasst werden. Im Folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Konzentration von Prekursormolekülen auf die Ausdehnung des Depositionsbereichs und der resultierenden Voxelgröße untersucht.

5.3.4 Einfluss der Prekursorkonzentration in der Gasphase auf die Größe des Depositionsbereichs

Die Temperatur bestimmt den Partialdruck des Prekursors in der Prozesskammer (siehe Abschnitt 5.3.6) und damit dessen Konzentration. Die Konzentration geht linear in die Depositionsrate der Prekursormoleküle mit ein (siehe Abschnitt 2.3.7). Die Adsorptionsrate der Moleküle hängt von Druck und Temperatur ab, weshalb Parameter gefunden werden müssen, bei denen Strukturen gleichförmig geschrieben werden können. Der Laserstrahl wurde mit einem unendlich korrigierten plan-apochromatischen Objektiv von MITUTYO, das eine numerische Apertur von 0,7 aufweist, fokussiert. Der Austausch des Objektivs wurde aufgrund einer verbesserten Auflösung und eines größeren Arbeitabstands vorgenommen. Das vorherige Standard DIN Objektiv drohte bei zu großer z-Verstellung des Fokuspunkts mit den Aufbauten der Prozesskammer zu kollidieren. Alle nachfolgenden experimentellen Arbeiten wurden mit dem Objektiv von MITUTYO durchgeführt. Bei drei verschiedenen Temperaturstufen (40 °C, 50 °C, 60 °C) wurde die mittlere Laserleistung und die Schreibgeschwindigkeit in einem festgelegten Bereich variiert.

Das Schreibschema der Versuche ist in Abbildung 5.15 und die experimentell erzielten Strukturen sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

1. Die Laserleistung wurde zeilenweise von 160 mW bis 80 mW in $\Delta p = 20$ mW Abständen variiert.
2. Die Schreibgeschwindigkeit wurde spaltenweise von 1 $\mu\text{m/s}$ bis 2,5 $\mu\text{m/s}$ in $\Delta v = 0,5$ $\mu\text{m/s}$ Schritten erhöht.
3. Ein Block besteht theoretisch (sichtbar oft weniger) aus sieben unterschiedlich langen Linien, die von links $z = -6$ μm nach rechts $z = +6$ μm in $\Delta z = 2$ μm Schritten verschoben sind. Die Länge der Linie gibt Aufschluss über deren Lage auf der z-Achse.
4. Der Punkt in der Mitte dient zur Überprüfung der Fokusslage des Laserstrahls vor dem Start des Versuchs (siehe Abbildung 5.16).

5. Die Linien auf der linken Seite wurden während der schrittweisen Einstellung der Laserleistung und zur erneuten Überprüfung der Fokuslage des Laserstrahls (siehe Abbildung 5.16) abgeschieden.

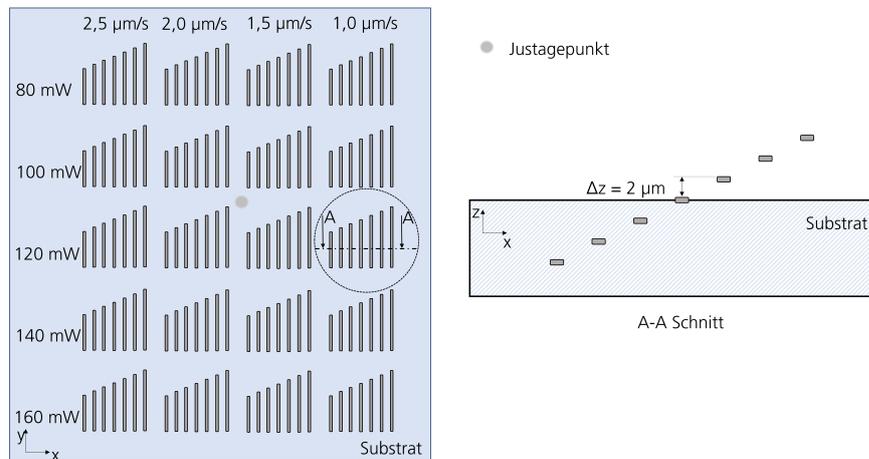


Abbildung 5.15: Schreibschemata zur Untersuchung des Einflusses der Prekursorkonzentration auf die abgeschiedenen Strukturen bei verschiedenen Laserleistungen und Schreibgeschwindigkeiten.

In der Abbildung 5.16 ist zu erkennen, dass die Anzahl an abgeschiedenen Linien und deren Breite mit sinkender Temperatur abnimmt. Dies entspricht den Erwartungen aus der Betrachtung des Ratenmodells in Abschnitt 2.3.7 in dem die Konzentration der Moleküle in der Gasphase linear mit der Abscheidungsrate korreliert. Der oben beschriebene Versuchsdurchlauf wurde für jede Temperatur fünfmal wiederholt. Die genauen Zusammenhänge sind in den folgenden Abschnitten herausgearbeitet.

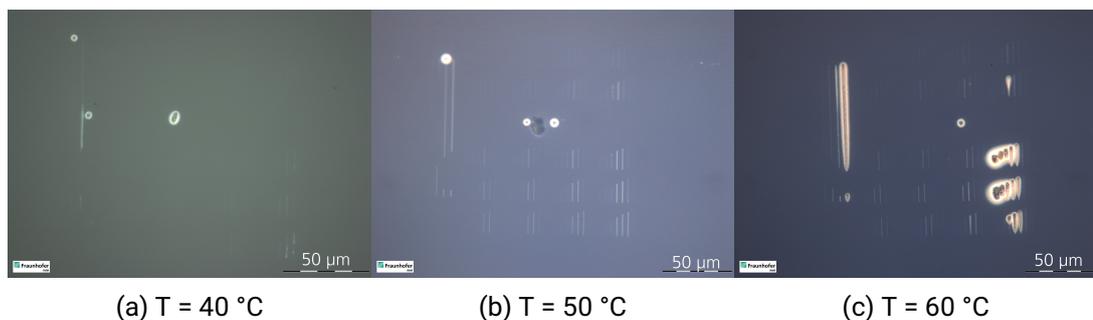


Abbildung 5.16: Variation der Schreibgeschwindigkeit und der mittleren Laserleistung für verschiedene Temperaturen. Man erkennt, dass mit höherer Temperatur mehr Linien abgeschieden werden.

Bei diesen Versuchen wurden feste Wartezeiten nach dem Beginn des Aufheizens von zehn Minuten festgelegt. Die Linienbreiten und der axiale Depositionsbereich werden als Funktion der Schreibgeschwindigkeit aufgetragen und für verschiedene Temperatureinstellungen miteinander verglichen.

Größe des maximalen Depositionsbereichs in axialer Richtung des Laserstrahls

Die Anzahl der sichtbaren Linien N gibt Auskunft darüber, wie groß der maximale Depositionsbereich in Propagationsrichtung des Laserstrahls bei einer bestimmten Temperatur, mittlerer Laserleistung und Schreibgeschwindigkeit ist. Der Parameter S wird aus der Anzahl der sichtbaren Linien, die an verschiedenen z -Positionen abgeschieden wurden, und deren Abstand von $z=2\ \mu\text{m}$ für eine Parameterkonstellation aus Schreibgeschwindigkeit, Laserleistung und Temperatur berechnet. In diesem Fall wurden alle sichtbaren Linien gezählt, auch diejenigen, die keine homogene Abscheidung aufwiesen. Einige der Linien befinden sich hierbei auch bei $S = 0$, dies entspricht dem minimalen Depositionsbereich um den Laserfokus. In diesem Fall wurde nur eine Linie ($N=1$) abgeschieden.

$$S = z(N - 1) \quad (5.5)$$

In Abbildung 5.17 ist der Zusammenhang zwischen dem gemittelten, maximalen Depositionsbereich und der Schreibgeschwindigkeit aufgetragen. Es wurden exemplarisch der Depositionsbereich bei 160 mW und 140 mW für die drei Temperaturstufen dargestellt. Bei niedrigeren Laserleistungen verschieben sich die Punkte in der Grafik nach unten und der maximale Depositionsbereich wird kleiner.

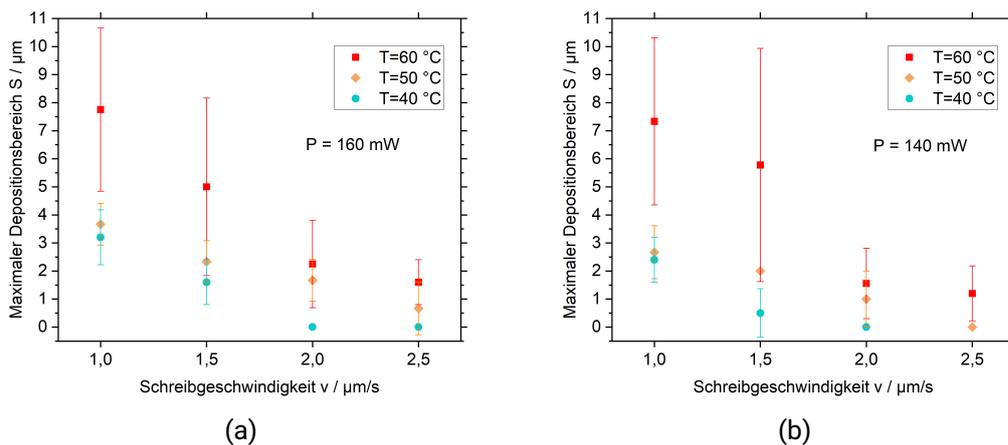


Abbildung 5.17: Größe des axialen Depositionsbereichs abhängig von Schreibgeschwindigkeit, Laserleistung und Prekursorkonzentration.

Für das Schreiben von dreidimensionalen Strukturen ist eine möglichst präzise Abscheidung von enormer Bedeutung. Ein zu großer axialer Depositionsbereich hat zur Folge, dass bereits abgeschiedene Strukturen erneut belichtet werden. Auch nachfolgende Strukturen werden durch eine bereits zuvor erfolgte Abscheidung negativ beeinflusst, da diese die Aufwachsrate der Moleküle enorm beschleunigt und somit Höhe und Breite der Abscheidung steigt. An diesen Stellen haben sich im Vorfeld Moleküle angelagert, die bei einem erneuten Schreibvorgang als Nukleationskeime für schnelleres Wachstum (im Vergleich zum Schreiben auf Glas) dienen können. Dies konnte für Versuche mit hoher Konzentration an Prekursormolekülen (hohe Temperatur), niedriger Schreibgeschwindigkeit und hoher Laserleistung beobachtet werden. In den Graphen zeigt sich

dieses Phänomen für die Messwerte von $T = 60^\circ\text{C}$. Die Kurve der Messwerte verläuft steiler im Vergleich zu den anderen beiden Temperaturstufen. Besonders die Datenpunkte bei niedrigeren Schreibgeschwindigkeiten fallen auf. Der verhältnismäßig große Fehler resultiert ebenfalls aus schlecht kontrollierbaren Abscheidungen, die in ihrer Form und ihren Ausführungen stark schwanken. Ziel bei der Variation der Parameter ist es, ein Prozessfenster zu finden, in dem qualitativ gleichförmige Abscheidungen generiert werden können.

Die mittlere freie Weglänge eines Moleküls ist antiproportional zum Partialdruck. Mit steigendem Partialdruck im System verringert sich also die Wegstrecke, die ein Molekül durchschnittlich zurücklegen kann. Die Moleküle können also gezielter an die gewünschte Position aufgebracht werden und diffundieren nicht ungenutzt in umliegende Bereiche davon. Im Experiment wird der Depositionsbereich bei höherem Partialdruck in axialer Richtung dadurch größer. Außerdem korreliert die Teilchenzahldichte im Gas linear mit der Depositionsrate, weshalb bei höheren Prekursorkonzentrationen Abscheidungen in der Peripherie der eigentlichen Struktur sichtbar werden, die hingegen bei niedrigeren Konzentrationen eine zu geringe Abscheidung aufweisen und daher nicht optisch registriert werden können.

Größe des Depositionsbereichs lateral zur Ausbreitung des Laserstrahls

Für die durchgeführten Versuche konnten die Breiten der abgeschiedenen Linien mit Hilfe eines Mikroskops ausgemessen werden. In der folgenden Abbildung 5.18 ist der Zusammenhang zwischen den gemittelten Linienbreiten und der Schreibgeschwindigkeit aufgetragen. Es werden exemplarisch die Strukturen mit einer Linienbreite b bei 160 mW und 140 mW für die drei Temperaturstufen dargestellt.

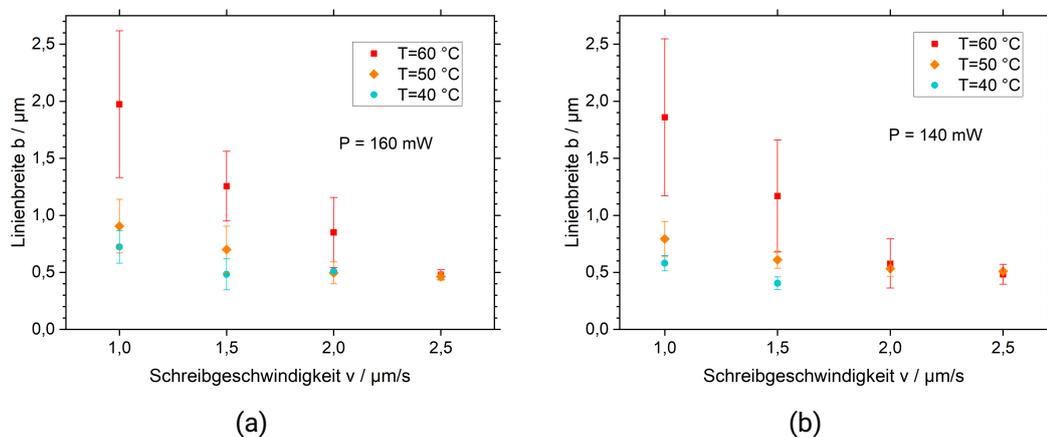


Abbildung 5.18: Größe des lateralen Depositionsbereichs abhängig von Schreibgeschwindigkeit, Laserleistung und Prekursorkonzentration.

Bei niedrigeren Laserleistungen verschieben sich die Punkte in der Grafik nach unten zu kleineren Linienbreiten oder verschwinden ganz (keine Abscheidung mehr sichtbar). Es scheint ein linearer Zusammenhang zwischen Linienbreite und Schreibgeschwindigkeit vorzuliegen. Die Werte für eine Schreibgeschwindigkeit von $2,5 \mu\text{m/s}$ weichen etwas

ab, weil hier das Lichtmikroskop an seine Auflösungsgrenze kommt und eine exakte Vermessung nicht gesichert ist. Außerdem verlaufen die Werte der 60 °C-Kurve nicht parallel zu den anderen Werten, weil hier weitere Abscheidungseffekte wie die Pyrolyse an Bedeutung gewinnen und diese das Nukleationsverhalten verändern.

Einfluss der Prekursorkonzentration auf die Voxelgröße

In diesem Kapitel soll ein Zusammenhang zwischen der Prekursorkonzentration und der resultierenden Voxelgröße hergestellt werden. Dazu wird wie in Abschnitt 5.3.3 das Abscheidungsvoxel an verschiedenen z-Positionen auf das Substrat abgeschieden. Der axiale Abstand der gewählten z-Positionen der Querschnitte zueinander beträgt bei diesen Versuchen 2 μm . Der größere Abstand wurde gewählt, um die Anzahl geschriebener Linien und damit die Dauer des Versuchs zu minimieren. Für die in Abschnitt 5.3.4 aufgetragenen Versuche, bei denen zusätzlich die Prekursorkonzentration verändert wurde, werden auch die nicht vollständig abgeschiedenen Strukturen (maximaler Depositionsbereich, siehe Abschnitt 5.3.4) verwendet, um die Ausdehnung eines Voxels ausreichend nachzubilden. Hier tragen alle sichtbaren Linien, auch die unvollständig abgeschiedenen, zur Abschätzung der Voxelgröße bei. Der Bereich des Voxels, in dem die Linien vollständig abgeschieden werden, ist kleiner und kann daher nicht mit der Voxelgröße aus Abschnitt 5.3.3 verglichen werden. Allerdings kann durch die Verwendung des maximalen Depositionsbereichs der Zusammenhang zwischen Prekursorkonzentration und Ausdehnung des Voxels gut beschrieben werden.

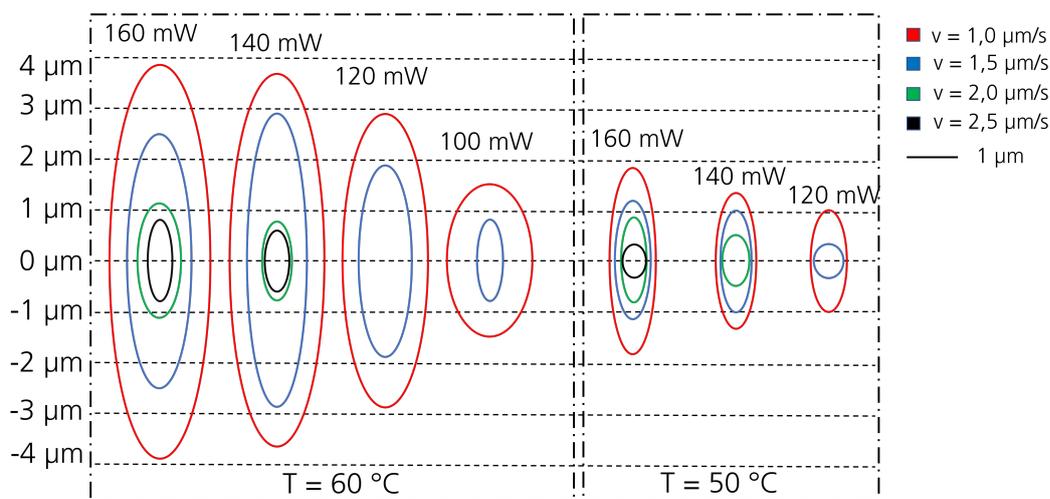


Abbildung 5.19: Darstellung des Aspektverhältnisses verschiedener Voxel. Die Größe der Voxel korreliert mit der mittleren Laserleistung und der Schreibgeschwindigkeit. Für eine Temperatur von 40 °C konnten für diese Schreibgeschwindigkeiten nicht genügend Datenpunkte gefunden werden.

In Abbildung 5.19 sind für eine Temperatur von 50 °C und 60 °C die Größe der Voxel bei unterschiedlichen mittleren Laserleistungen und Schreibgeschwindigkeiten dargestellt. Bei langsameren Schreibgeschwindigkeiten sind bei einer Temperatur von 60 °C

ausschweifende Abscheidungen zu erkennen (siehe Abbildung 5.16 (c)). An dieser Stelle ist die Streckenenergie wie bereits motiviert zu hoch und es findet eine Verbreiterung der abgeschiedenen Linie statt. Allgemein lässt sich feststellen, dass für höhere Konzentrationen des Prekursorgases die Ausdehnung des Abscheidungsbereichs zunimmt. Die Vergrößerung der Voxelausdehnung für steigende Laserleistung beziehungsweise niedrigere Schreibgeschwindigkeiten ist ebenfalls beobachtbar. Eine Steigerung der Schreibgeschwindigkeit wirkt sich bei Erhöhung der Prekursorkonzentration positiv auf das Abscheidungsergebnis und somit auch auf die Dauer des Schreibvorgangs aus.

5.3.5 Änderung der Abscheidebedingungen durch temporäre Konzentrationsunterschiede des Prekursors

Im Folgenden werden Langzeitversuche beschrieben, die zur Beobachtung der temporären Änderung der Abscheidungsrate während des Aufheizprozesses und der Versuchsdurchführung dienen. Diese sollen zeigen, ob sich die Abscheidebedingungen über einen gewissen Zeitraum verändern oder uniform verhalten. Der Einfluss der Prekursorkonzentration ist im Besonderen zu beobachten, weil diese im Vergleich zur Laserleistung oder Schreibgeschwindigkeit die größte Ungenauigkeit besitzt bzw. am schwierigsten zu kontrollieren ist. Der Schreibvorgang wurde direkt mit dem Beginn der Aufheizphase begonnen, sodass die Auswirkung der steigenden Prekursorkonzentration auf die Abscheidung beobachtet werden kann. Die Langzeitversuche wurden bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Die mittlere Laserleistung während des Versuchs beträgt 160 mW. Das Schreibschema besteht aus Dreierblöcken von Quadraturnissen ($5 \times 5 \mu\text{m}^2 = 20 \mu\text{m}$ pro Quadrat, siehe Abbildung 5.20), die Schreibgeschwindigkeit beträgt $1,5 \mu\text{m/s}$. Jeder Dreierblock wurde in 40 s geschrieben. Das linke Quadrat (schwarz) des Dreierblocks wird auf der Ebene $z = + 2 \mu\text{m}$ (Fokus oberhalb der Substratoberfläche) geschrieben, das mittlere (rot) bei $z = 0 \mu\text{m}$ (Fokus auf der Substratoberfläche) und das rechte (blau) bei $z = - 2 \mu\text{m}$ (Fokus unterhalb der Substratoberfläche).

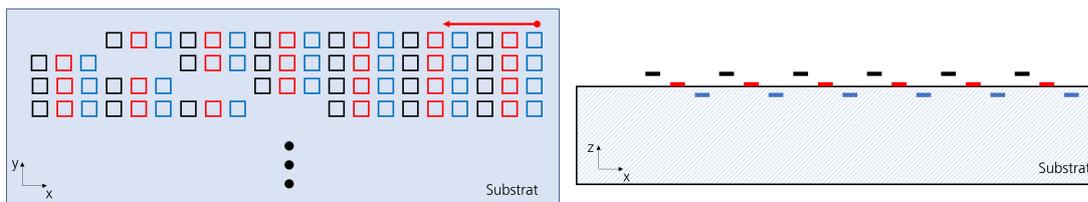


Abbildung 5.20: Schreibschema zur Untersuchung temporärer Änderungen während des Schreibprozesses bei $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$.

In Abbildung 5.20 beginnt der Schreibvorgang oben rechts und setzt sich nach links fort. Nach sechs geschriebenen Dreierblöcken springt der Fokus in die nächste Reihe. Um genau abzählen zu können, nach wie vielen Sekunden gleichbleibende Abscheidungen aufgrund von einem näherungsweise konstanten Partialdruck auftreten, wurde das Schreibschema unterbrochen, indem jeweils an anderer Stelle in der Zeile Blöcke weggelassen wurden. Anhand der abgeschiedenen Strukturen kann ermittelt werden, ab welchem Zeitpunkt nach Beginn des Schreibvorgangs die Abscheidungen sichtbar werden und ab welchem Zeitpunkt konstante Abscheidebedingungen vorliegen.

Bei allen Versuchsreihen konnten dünne Abscheidungen ab der ersten geschriebenen Reihe gefunden werden (siehe Abbildung 5.21). Es wird sehr zügig mit Erhöhung der Temperatur die Dampfdruckkurve von $(\text{hfac})\text{Ag}(\text{VTES})$ überschritten, weshalb der Prekursor teilweise gasförmig vorliegt und sich erste Abscheidungen bilden. Mit einem weiteren Anstieg der Temperatur erhöht sich die Konzentration von gasförmigen Prekursormolekülen in der Prozesskammer, bis zu einem Gleichgewichtszustand zwischen flüssigem und gasförmigem Prekursor, was zu einer Steigerung der Abscheiderate führt. Die Versuche haben weiterhin gezeigt, dass durch eine gewisse thermische Trägheit des Systems näherungsweise konstante Abscheidebedingungen erst einige Zeit nach

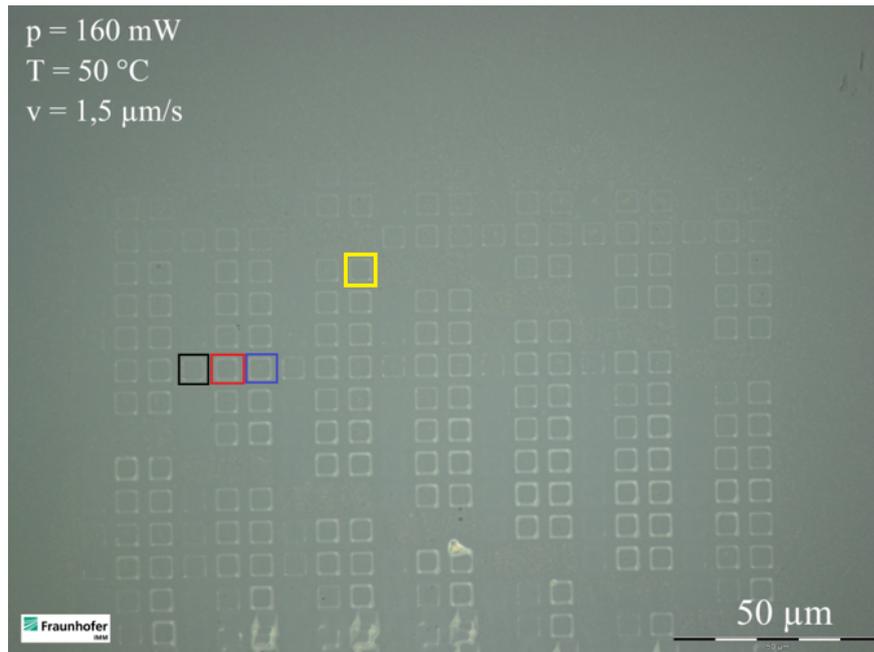


Abbildung 5.21: Beispiel für einen Langzeitversuch zur Untersuchung temporärer Änderungen während des Schreibprozesses bei $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Erreichen der Zieltemperatur vorliegen werden. Bei höheren Temperaturen dauert es bei gleichen Parametern der Temperaturregelung länger, bis sich eine konstante Abscheidung einstellt. Das gelb markierte Quadrat in Abbildung 5.21 stellt den Zeitpunkt dar ($t=1080 \text{ s}$), ab dem die $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -Druckkurve in den linearen Bereich übergeht. Ab dieser Abscheidung werden die Quadrate näherungsweise homogen abgeschieden. Der in Abbildung 5.21 ermittelte Zeitpunkt soll im Folgenden in die ebenfalls aufgezeichneten Kurven des Partialdrucks eingeordnet werden. Es soll evaluiert werden, ob sich eine Änderungsrate des Drucks bestimmen lässt, ab der von einer gleichförmigen Abscheidung für einen näherungsweise konstanten Partialdruck bzw. konstante Prekursorkonzentration ausgegangen werden kann.

5.3.6 Partialdruck des Prekursors

Die Prekursorkonzentration in der Gasphase wird über den Partialdruck des Prekursors bestimmt. Der Einfluss der Konzentration auf die Abscheidung von Strukturen wird in Abschnitt 4.3.1 theoretisch näher beschrieben. Es handelt sich um gemittelte Druckwerte aus den Versuchen in Abschnitt 5.3.4, die mit einem zeitlichen Abstand von $\Delta t = 20$ s Schritten aufgenommen wurden. Die gemittelten Druckkurven (siehe Abbildung 5.22) geben Aufschluss darüber, ab welchem Zeitpunkt nach Beginn der Aufheizphase eine Sättigung des Drucks abhängig von der Temperatur auftritt. Dies beeinflusst den Zeitpunkt, ab dem näherungsweise konstante Abscheidebedingungen aufgrund einer konstanten Prekursorkonzentration in der Gasphase vorliegen. Aus den in Abbildung 5.22 dargestellten Kurven ist der durch die Leckraten verursachte Druckanstieg subtraktiv herausgerechnet worden.

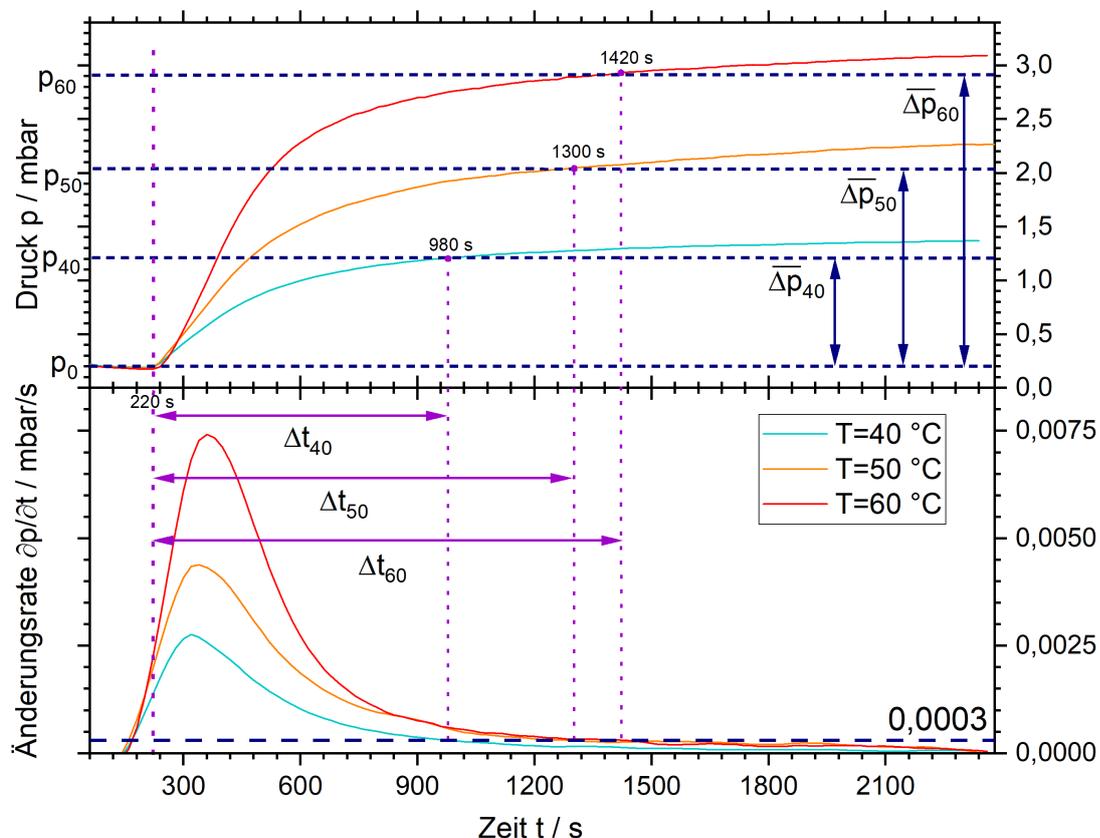


Abbildung 5.22: Gemittelte Druckkurven bei 40 °C, 50 °C und 60 °C und deren Ableitung zur Bestimmung der Steigung.

Mit optischen Methoden wurde der Zeitpunkt von Beginn des Schreibvorgangs ausgehend bestimmt, ab dem eine gleichförmige Abscheidung der Gasmoleküle stattfindet. Die Dauer, bis näherungsweise konstante Abscheidebedingungen vorliegen, steigt mit der gewählten Temperatur in der Prozesskammer. Als Kriterium eines näherungsweise konstanten Drucks wurden die Ableitungen der Kurven gebildet und die Änderungs-

rate des Partialdrucks in mbar/s betrachtet. Die Änderungsrate beträgt für den in Abschnitt 5.3.5 ermittelten Zeitpunkt von 1080 s einen Wert von 0,0003 mbar/s (blaue horizontal gestrichelte Linie). Weitere für die Temperatur von 40 °C und 50 °C spezifische Partialdruckkurven wurden aufgezeichnet und ebenfalls 0,0003 mbar/s als maximale Änderungsrate angenommen, um vergleichbare Abscheidungen zu erhalten. In Abbildung 5.22 kennzeichnen die senkrechten gestrichelten Linien hierbei den Beginn eines näherungsweise konstanten Druckverlaufs. Die Startzeitpunkte werden mit sinkender Temperatur kleiner, liegen aber mindestens bei 760 s für 40 °C.

Die Dauer $\overline{\Delta t}$ bis zum Erreichen eines näherungsweise konstanten Partialdrucks des Prekursors ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Zeitpunkt, an dem näherungsweise ein konstanter Druck vorliegt und dem Zeitpunkt des Anstiegs des Drucks (bei $t = 220 \text{ s}$).

Aus den jeweiligen Partialdruckdifferenzen $\overline{\Delta p} = p_i - p_0$ mit $i=40, 50, 60$, der spezifischen Gaskonstante $R_{Prek} = R/M$ und der Temperatur T lässt sich die Konzentration der Prekursormoleküle im gasförmigen Zustand berechnen. R ist hier die universelle Gaskonstante und M die Molmasse des Prekursormoleküls. Das System wird während der Abpumpphase mit einem Druck $p_0=0,2 \text{ mbar}$ beaufschlagt, der dafür sorgen soll, dass der Prekursor nicht verdampft. Dieser muss vom Partialdruck p_i abgezogen werden und ist auch in Abbildung 5.22 dargestellt.

$$c_{gas} = \frac{\overline{\Delta p}}{R_{Prek} \cdot T} \quad (5.6)$$

Durch eine höhere Temperatur können mehr Moleküle aus der Flüssigkeit gelöst werden und in die Gasphase übergehen. Mit steigender Teilchenzahl erhöht sich die Konzentration der Moleküle im gasförmigen Zustand. Die Konzentration ist dabei linear abhängig vom Partialdruck des Prekursors. Dieser stellt sich nach einer gewissen Zeit ein und das System aus flüssiger und gasförmiger Phase befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Über die Temperatur lässt sich also die Konzentration der gasförmigen Prekursormoleküle gezielt einstellen.

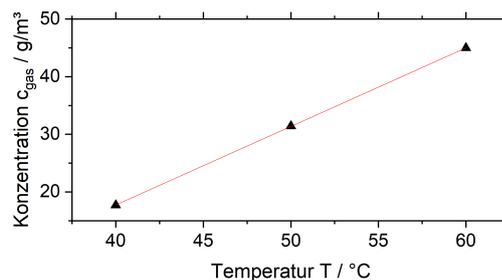


Abbildung 5.23: Gemittelte Konzentration des Prekursorgases bei 40 °C, 50 °C und 60 °C. Die Partialdruckwerte wurden Tabelle 5.5 entnommen und weisen einen linearen Verlauf auf. Dies liegt an der Wahl eines festen Werts für die Änderungsrate als Kriterium für näherungsweise konstante Abscheidebedingungen.

Die ausgewerteten Daten für die jeweilige Temperaturstufe sind in der folgenden Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Daten der 40 °C-, 50 °C- und 60 °C-Versuche abzüglich der 220 s bis zum Beginn der Aufheizphase.

T / °C	40	50	60
p_i / mbar	1,21	2,05	2,93
Δp / mbar	1,01	1,85	2,73
Δt / s	760	1080	1200
c_{gas} / g/m ³	17,71	31,43	44,99

Die minimale Wartezeit nach Beginn der Aufheizphase, bevor der Schreibvorgang gestartet werden sollte, liegt für 40 °C bei 660 s, für 50 °C bei 1080 s und für 60 °C bei 1200 s. In Unterabschnitt 5.3.4 ist für alle Temperaturen eine gemeinsame Wartezeit von 600 s festgelegt worden. Mit den hier gewonnenen Erkenntnissen wird klar, dass in der Auswertung der Daten die verschiedenen Wartezeiten, besonders bei den höheren Temperaturen, berücksichtigt werden sollten, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurde in Unterabschnitt 5.3.4 auf einen direkten Vergleich der Laserleistung für höhere Temperaturen verzichtet, da besonders zu Beginn der Abscheidung, wenn die jeweilige Wartezeit noch nicht erreicht ist, der allgemeine Trend (abnehmende Leistung = kleinere Strukturen) nicht beobachtet wurde. Hier liegen bei einer eingestellten mittleren Leistung von 160 mW teilweise kleinere Strukturen vor als für 140 mW. Dennoch können beispielsweise die Linienbreiten als Funktion der Schreibgeschwindigkeit für verschiedene Temperaturen dargestellt werden und ein Trend aufgezeigt werden. Bei allen folgenden Versuchen, bei denen die Wartezeit nicht explizit angegeben wird, ist die in diesem Abschnitt ermittelte Wartezeit für die jeweilige Temperatur verwendet worden.

5.3.7 Prozessfenster

Es konnten Prozessfenster eingegrenzt werden, in denen grundsätzlich eine kontrollierte Abscheidung von Silbermolekülen auf einem Glassubstrat möglich ist. Unkontrollierte Abscheidungen aufgrund einer zu hohen Laserleistung oder einer zu niedrigen Schreibgeschwindigkeit werden in den Diagrammen mit aufgeführt, um zu zeigen, in welchem Parameterbereich die Daten aufgenommen wurden. Die Grenzen für diese unkontrollierten Abscheidungen sind abhängig von der Temperatur, respektive der Prekursorkonzentration, und werden in Abschnitt 5.3.3 näher betrachtet. Die erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine bestimmte Energiezufuhr pro Längeneinheit P/v (Streckenenergie) für eine photolytische Aufspaltung der Moleküle notwendig ist (siehe Abbildung 5.24 und Abbildung 5.25). Die temperaturabhängigen Parameterbereiche überlappen sich teilweise und gehen ineinander über. Die dargestellten Prozessparameter sollen eine Orientierungshilfe geben, um Strukturen mit definierter Geometrie erzeugen zu können. Die in Abbildung 5.24 und Abbildung 5.25 gezeigten Parameterbereiche bilden einen Ausschnitt ab und dienen als Grundlage zur Erweiterung der Prozessfenster hin zu höheren Schreibgeschwindigkeiten. Höhere Schreibgeschwindigkeiten verkürzen die Dauer des Schreibvorgangs und sind im industriellen Umfeld ein besonders wichtiges Kriterium.

Für die Temperatur von $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte ein vollständiges Prozessfenster im dargestellten Parameterraum für die maximal nutzbare mittlere Leistung von 160 mW des Ti:Sa-Lasers ermittelt werden. Links vom farblich dargestellten kontrollierten Abscheidungsbereich wachsen die Strukturen aufgrund einer zu hohen Streckenenergie unkontrolliert auf. Rechts vom farblich dargestellten kontrollierten Abscheidungsbereich wurden keine oder keine zusammenhängenden Strukturen abgeschieden.

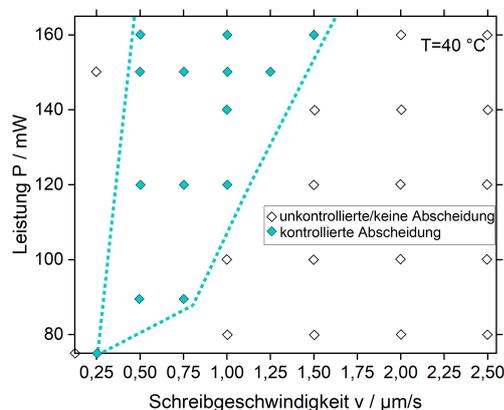


Abbildung 5.24: Prozessfenster in Abhängigkeit von der mittleren Laserleistung und der Schreibgeschwindigkeit für eine Temperatur von $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Schreibgeschwindigkeit wurde für die Temperaturen von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwischen $1,0\text{ }\mu\text{m/s}$ und $2,5\text{ }\mu\text{m/s}$ in $0,5\text{ }\mu\text{m/s}$ -Schritten variiert. Für die Temperatur von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann eine Grenze zwischen kontrollierten Abscheidebedingungen und keinen sichtbaren oder zusammenhängenden Abscheidungen gezogen werden. Nach oben ist der Parameterbereich durch die maximal einstellbare mittlere Leistung von 160 mW des Ti:Sa-Lasers

begrenzt. Bei kleineren Schreibgeschwindigkeiten wurden keine Datenpunkte aufgenommen, weshalb die linke Grenze, bei der unkontrollierte Abscheidungen auftreten, nicht dargestellt werden kann. Aus Tabelle 5.4 ist jedoch ein Wert aus einer statischen punktwweisen Belichtung ermittelt worden. Demnach liegt die Grenze mindestens bei $0,36 \mu\text{m/s}$ für 160 mW (berechnet aus Spotdurchmesser und Belichtungszeit). Für hohe Laserleistungen kann der Parameterbereich nach rechts zu höheren Schreibgeschwindigkeiten erweitert werden. Für eine Temperatur von 60°C sind bei allen Laserleistungen schnellere Schreibgeschwindigkeiten denkbar. Der Parameterbereich wird durch die maximale mittlere Laserleistung von 160 mW nach oben begrenzt. Die linke Grenze des Parameterbereichs für kontrollierte Abscheidungen verschiebt sich gemäß Tabelle 5.4 immer weiter nach rechts hin zu schnelleren Schreibgeschwindigkeiten. Im Temperaturbereich von 60°C sind weitere unter kontrollierten Bedingungen abgeschiedene Strukturen auch für Laserleistungen, die kleiner als 80 mW sind, zu erwarten.

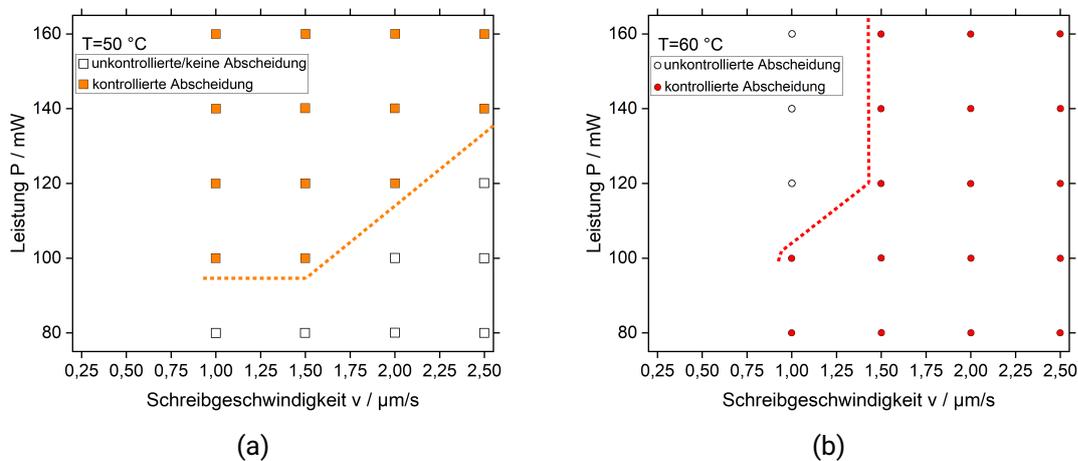


Abbildung 5.25: Prozessfenster in Abhängigkeit von der mittleren Laserleistung und der Schreibgeschwindigkeit für Temperaturen von (a) 50°C und (b) 60°C .

5.3.8 Elementzusammensetzung der abgeschiedenen Strukturen

EDX-Messungen ergaben, dass die abgeschiedenen Strukturen einen hohen Silbergehalt aufweisen, der von der Strukturhöhe abhängt. Bei einer einzigen Überfahrt über das Substrat mit einer Schreibgeschwindigkeit von 0,5 $\mu\text{m/s}$ und einer mittleren Laserleistung von 120 mW werden Schichten mit einer Höhe von etwa 6 nm abgeschieden. Bei diesen dünnen Strukturen ist das Substratmaterial in den EDX-Spektren auch immer erkennbar. Das Abscheiden mehrerer Schichten übereinander führte zu dickeren Strukturen (>800 nm), die in den EDX-Spektren einen hohen Silbergehalt zeigten (Tabelle 5.6). Die Dicke der erzeugten Struktur weist darauf hin, dass ebenfalls eine pyrolytische Abscheidung stattgefunden hat. Durch ein Erhitzen der Struktur kann sich laut Literatur die Reinheit der Abscheidung erhöhen [12]. Für rein photolytisch abgeschiedene Strukturen wird daher eine etwas niedrigere Silberanteil erwartet. Als Substratmaterial wurde ITO gewählt, weil durch die Dotierung eine höhere elektrische Leitfähigkeit vorliegt und die Proben im REM besser zu analysieren sind. In der Literatur werden für metallorganische Prekursoren dieser Art ebenfalls Zusammensetzungen mit einem hohen Anteil an Metall gefunden

Tabelle 5.6: EDX-Spektrum einer 800 nm dicken Struktur auf ITO.

Element	Gewichts%	Atom%
C K	0,7	6,1
Si K	0,6	2,2
Ag L	93,1	86,8
In L	5,6	4,9

5.3.9 Beispielstrukturen

Das REM-Bild in Abbildung 5.26 (a) zeigt, dass die abgeschiedenen Linien eine glatte und kompakte Morphologie mit geringer Oberflächenrauigkeit aufweisen. Die Linien wurden mit einer Geschwindigkeit von $0,5 \mu\text{m/s}$ bei einer mittleren Leistung von 120 mW geschrieben und haben eine Linienbreite von 400 nm . Das Aspektverhältnis (Höhe:Breite) liegt in diesem Fall in der Größenordnung von $1:100$. Ein Beispiel für eine zusammenhängende zweidimensionale Struktur ist in Abbildung 5.26 (b) dargestellt. Hier wurde der Schriftzug "Fraunhofer IMM" mit einer Schriftgröße von $10 \mu\text{m}$ bei einer Schreibgeschwindigkeit von $1 \mu\text{m/s}$ und einer mittleren Leistung von 150 mW auf ein Glassubstrat abgeschieden.

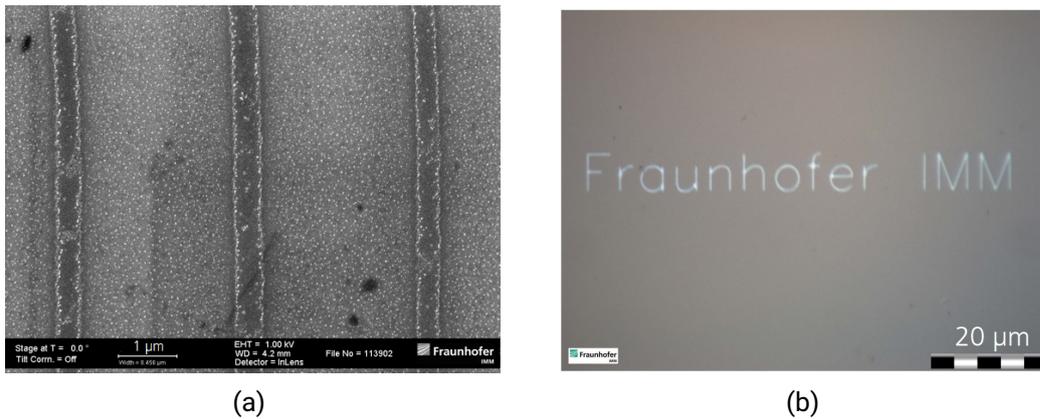


Abbildung 5.26: (a) REM-Aufnahme von dünnen Silberlinien auf ITO. (b) Fraunhofer-Schriftzug, abgeschieden mit 2PA aus der Gasphase auf Glas.

5.4 Photolytische dreidimensionale Abscheidungen von (hfac)Ag(VTES) mittels 2PA aus der Gasphase

2D-Strukturen können zu größeren 3D-Gebilden Layer-by-Layer aufgebaut werden. Es können entweder ganze Linien, die kontinuierlich abgeschieden werden, übereinander gelegt oder die Struktur diskontinuierlich Voxel für Voxel aufgebaut werden. Im diskontinuierlichen Abscheidungsprozess wird der Belichtungsvorgang wiederholt unterbrochen, um gasförmige Prekursormoleküle erneut im Abscheidungsbereich auf der Oberfläche adsorbieren zu lassen. In diesem Fall akkumuliert eine größere Anzahl an Prekursormolekülen auf der Oberfläche, deren Konzentration in der adsorbierten Phase höher als in der Gasphase ist und somit die Depositionsrates gesteigert wird. Der Übergang vom zweidimensionalen Schreiben auf Glas zum Stapeln einzelner Lagen übereinander stellt eine Herausforderung dar. Die Prozessparameter wie Laserleistung, Belichtungszeit und Schreibgeschwindigkeit unterscheiden sich für eine Abscheidung der Prekursormoleküle auf Glas oder vorstrukturierten Bereichen. Die Parameter müssen also nach dem Schreiben der ersten Lage angepasst werden.

5.4.1 Einflüsse auf die Abscheiderate beim Schreiben dreidimensionaler Strukturen

In Abschnitt 2.3 werden die grundlegenden Effekte, die während der Abscheidung aus der Gasphase auftreten, dargestellt. Beim Schreiben von Metall auf Metall können zusätzliche Effekte die Abscheiderate des Precursors beeinflussen. In der nachstehenden Abbildung 5.27 werden die beiden Haupteffekte Pyrolyse und Ablation dargestellt und im Anschluss ein kurzer Überblick über weitere Effekte gegeben.

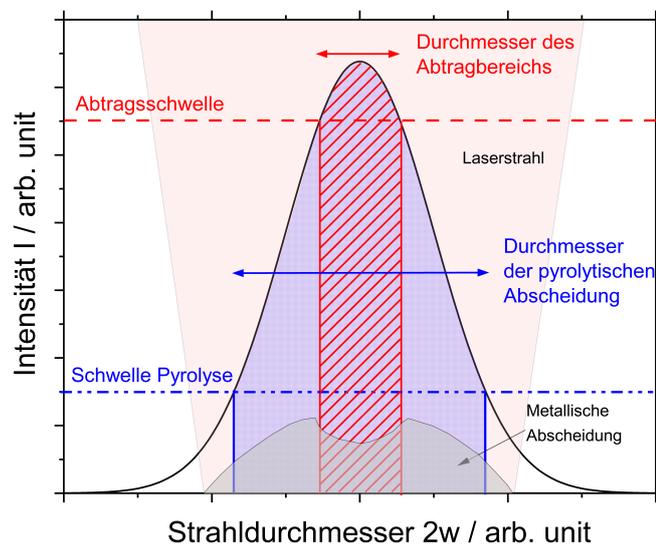


Abbildung 5.27: Schematische Darstellung des gaußförmigen Strahlprofils und der Schwellintensitäten für Ablation und Pyrolyse.

Ablation

Die Ablation der bereits abgeschiedenen Moleküle kann ein konkurrierender Prozess zur photolytischen Deposition von Prekursormolekülen sein. Um einschätzen zu können, ob eine Ablation auftritt, ist es notwendig die Intensität im Fokus zu betrachten und diese mit Literaturwerten für die Abtragungsschwelle zu vergleichen. Die Intensität gibt die Pulsspitzenleistung pro Fläche an und ist daher abhängig vom Fokusbereich des Laserstrahls. Die Pulsspitzenleistung kann aus der mittleren Leistung, der Pulsdauer und der Repetitionsrate des verwendeten Lasers berechnet werden. Der minimale Fokusbereich liegt laut Gleichung 4.1 bei 727,6 nm. Die Laserleistung wurde direkt oberhalb des inversen Mikroskopobjektivs gemessen und 7 % der Leistung aufgrund von Reflexionsverlusten am Eintrittsfenster zur Prozesskammer abgezogen. In Abbildung 5.28 (a) ist Intensität in Abhängigkeit von der Laserleistung, basierend auf der gemessenen Laserleistung oberhalb des Objektivs, aufgetragen. Zur Berechnung der maximalen Intensität (zur Festlegung der oberen Grenze) wird der minimale Durchmesser des Fokuspunkts von 727,6 nm benutzt.

Unter ähnlichen Prozessparametern wurde für die Abscheidung von dünnen Silberfilmen aus der Gasphase eine Ablationsgrenze von $I = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ermittelt [64]. Die gemessenen Intensitäten liegen, wie in Abbildung 5.28 zu erkennen, über diesem Wert. Aus diesem Grund ist ein konkurrierender abtragender Effekt beim Schreiben von mehreren Lagen übereinander zu erwarten. Einschränkend muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die zur Berechnung verwendete Pulslänge am Ort der Abscheidung nicht 19 fs beträgt, sondern durch chromatische Dispersion im Mikroskopobjektiv ansteigt. Eine exakte Bestimmung der Pulsverbreiterung ist in diesem System nicht möglich, weil der optische Aufbau des Mikroskopobjektivs sowie der verwendeten Gläser nicht bekannt sind. Bei ähnlichen Aufbauten mit einem nicht wellenlängenkorrigierten Mikroskopobjektiv und einem Femtosekundenlaser wird in der Literatur eine Pulsverlängerung um den Faktor 100 gefunden [91]. Auch die in die Berechnung eingeflossene Fläche des Fokuspunkts wird durch verschiedene optische Effekte und Abbildungsfehler vergrößert und verkleinert somit die berechnete Intensität.

Der Einfluss des Ablationsprozesses wurde in verschiedenen Versuchen untersucht. Zunächst wurde eine 30 nm dicke Goldschicht auf ein Glassubstrat gesputtert, um diese mit dem Femtosekundenlaser bei unterschiedlichen mittleren Laserleistungen ($P = 20 \text{ mW}$, 50 mW , 80 mW , 110 mW , 140 mW , 170 mW) und Verfahrgeschwindigkeiten ($v = 1 \mu\text{m/s}$, $2 \mu\text{m/s}$, $3 \mu\text{m/s}$, $4 \mu\text{m/s}$, $5 \mu\text{m/s}$, $10 \mu\text{m/s}$, $20 \mu\text{m/s}$, $30 \mu\text{m/s}$, $40 \mu\text{m/s}$) abzutragen. Unter dem Mikroskop konnte keine Veränderung der Goldoberfläche durch die Laserstrahlung festgestellt werden.

In einem weiteren Versuch sollte der Einfluss der Laserstrahlung auf abgeschiedene Silberstrukturen aus der Gasphase untersucht werden. Dazu wurde ein Spot mit 48 aufeinander folgenden Belichtungen abgeschieden. Dies wurde wiederholt, um zwei gleiche Strukturen zu erhalten. Im Anschluss wurde der gasförmige Prekursor aus der Prozesskammer evakuiert und einer der beiden Spots erneut 48 Mal belichtet. Die Höhe der Struktur verringert sich um etwa 12 nm und der Durchmesser des Spots um etwa $9 \mu\text{m}$. Für die abgeschiedenen Silberstrukturen tritt also ein konkurrierender Prozess auf, der sich sowohl auf die Aufwachsrate als auch auf das Verhältnis von Höhe zu Breite der Struktur auswirken kann. Das Wachstum in die Höhe wird für die

gewählten Versuchsparameter durch den ablativen Effekt um etwa 19 % verringert.

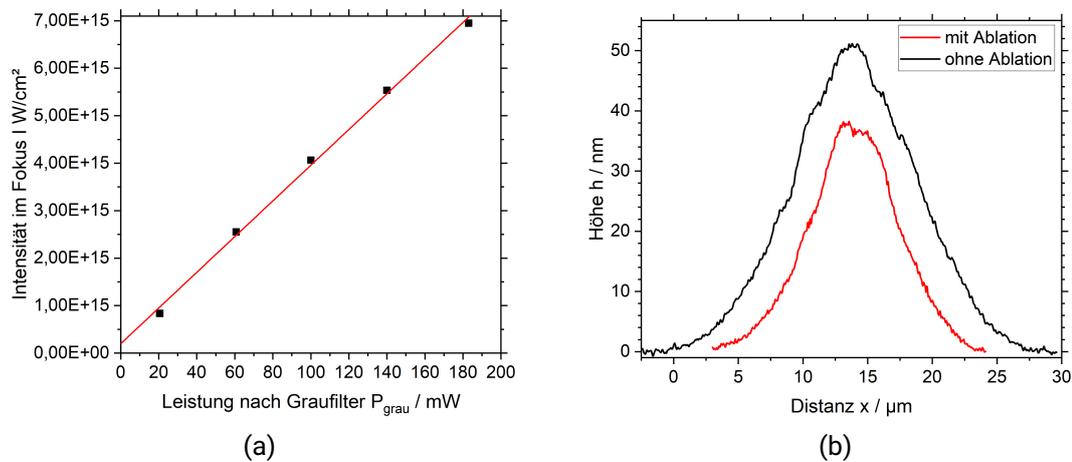


Abbildung 5.28: (a) Berechnete Intensität nach Fokussierobjektiv aufgetragen über die einstellbare mittlere Laserleistung hinter dem Graufilter. (b) Querschnitt durch zwei Spots. Der kleinere Spot wurde erneut ohne Anwesenheit von gasförmigem Prekursor belichtet und dabei abgetragen.

Pyrolytische Abscheidung

Beim Schreiben mehrlagiger Strukturen fällt auf, dass die Strukturen bei gleichbleibenden Parametern deutlich breiter und höher werden als die erste Lage, die auf Glas geschrieben wird. Es wird daher untersucht, ob neben der photolytischen auch eine pyrolytische Abscheidung vorliegen könnte. Durch mehrfaches Belichten eines Punkts können säulenartige Strukturen abgeschieden werden, die abhängig von der Schreibgeschwindigkeit (kontinuierlicher Fall)/der Belichtungszeit (diskontinuierlicher Fall) eine Verbreiterung der Struktur aufweisen. Dazu wird die erste Lage im gepulsten Modus mit den üblichen Parametern abgeschieden und anschließend der Laser im kontinuierlichen cw-Modus betrieben, also ungepulst. Hierbei stellt sich heraus, dass im cw-Modus eine thermische Abscheidung auf der ersten geschriebenen Lage durch Absorption der Laserstrahlung (800 nm) stattfindet. Auf einem transparenten Substrat erfolgt keine Abscheidung im cw-Modus durch thermische Anregung (siehe Abschnitt 5.1.5). Bei gleicher Anzahl an Lagen ist die Strukturverbreiterung beim Betrieb des Lasers im gepulsten Modus größer als im cw-Modus. Dies kann an der höheren Pulsspitzenleistung liegen. Eine Erhitzung dünner Silberfilme kann bereits ab einer Intensität von $I=1,6 \cdot 10^{11} \text{ W}/\text{cm}^2$ auftreten [64]. Eine Erwärmung der zuvor abgeschiedenen Strukturen (1. Lage) kann bei den berechneten Intensitäten (siehe Abbildung 5.28) nicht ausgeschlossen werden. Eine Möglichkeit eine Erwärmung zu verhindern, ist die Reduktion der Leistung oder eine Steigerung der Verfahrgeschwindigkeit. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Laserleistung zur Abscheidung von Prekursormolekülen in diesen Fällen um 75 % abnimmt [50]. Beim Abscheiden mehrerer Lagen übereinander kann es zu einer Strukturverbreiterung und einer höheren Depositionsrate kommen. Der Einfluss der einzelnen Prozesse bei der Abscheidung ab der zweiten Lage wird im Folgenden untersucht. Dazu wurde die

erste Lage im Pulsbetrieb des Ti:Sa-Lasers mittels 2PA abgeschieden, sodass eine punktförmige, metallische Dünnschicht auf dem Glas abgeschieden wird. Die Punkte wurden nachgehend sowohl mit dem gepulsten als auch mit dem kontinuierlichen Laserstrahl belichtet. Es konnte in beiden Fällen beobachtet werden, dass sich der Punkt vergrößert. Die Höhe und Breite des Spots ist mit dem gepulsten Laser größer und lässt auf eine höhere Depositionsrateschließen. Dies könnte an der höheren Pulsspitzenleistung des Lasers liegen. Der Einfluss der Belichtungszeit und der Laserleistung auf die Verbreiterung der Struktur wird in Abschnitt 5.4.3 näher erörtert.

Zur Analyse der Strukturen im REM wurde das Glassubstrat mit einer 10 nm dicken Chromschicht gesputtert, um eine leitfähige Oberfläche zur Ableitung der Oberflächenladung zu haben. Die erste Schicht besteht hier also aus Chrom und die zweite wird durch laserinduzierte Gasphasenabscheidung aufgetragen. Dabei konnten sowohl großflächige Abscheidungen für den gepulsten als auch für den cw-Modus generiert werden (siehe Abbildung 5.29). Eine thermische Anregung mit der Emissionswellenlänge von 800 nm gilt hier als wahrscheinlich, da der Absorptionskoeffizient mit $\alpha = 5,44 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ für Chrom hoch und die Transmission mit $T = 0,11$ niedrig ist [65].

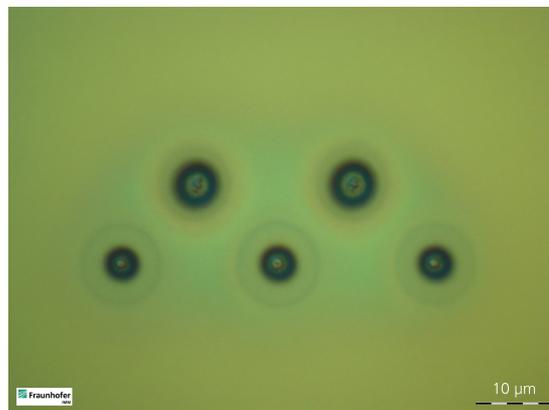


Abbildung 5.29: Es wurden Linien, die senkrecht durch die Substratoberfläche verlaufen, abgefahren, sodass säulenartige Strukturen entstehen. Die Mikroskopaufnahme ist eine Draufsicht auf die Säulen. Das Substrat wurde mit 10 nm Chrom gesputtert und die Abscheidung wurde im cw-Modus des Lasers mit 95 mW vorgenommen. Die Schreibgeschwindigkeit der Säulen betrug 10 µm/s. Bei den drei unteren Säulen wurde der Laserfokus von oberhalb des Substrats in das Substrat hinein verfahren. Bei den beiden oberen Säulen wurde der Fokus aus dem Substrat heraus verfahren.

Reflexion

Durch eine stärkere und diffuse Rückreflexion des Laserstrahls an bereits abgeschiedenen Strukturen kann es zur vermehrten Zersetzung von Prekursormolekülen im Umfeld der Strukturen kommen. Dadurch lagern sich vermehrt Moleküle ungerichtet auch außerhalb des ursprünglich geschriebenen Bereichs ab. Dieser Effekt wird bisher nicht in der Literatur behandelt, soll an dieser Stelle aber dennoch Erwähnung finden.

Streuung

Die gasförmigen Prekursormoleküle lagern sich nicht nur exakt an der vorgesehenen Stelle auf dem Substrat ab, sondern diffundieren statistisch verteilt über eine gewisse Weglänge. Dieser Effekt tritt besonders für kleine Fokaldurchmesser in Erscheinung [97].

Effekte an Nanostrukturen

Die bereits abgeschiedenen Strukturen können mit dem einfallenden Laserlicht über verschiedene Effekte wechselwirken. Die Ausbildung von Oberflächenplasmonen ist an der Grenzschicht zwischen Metall und Dielektrikum beobachtbar. Ein dünner metallischer Film von einigen zehn Nanometern zwischen zwei unterschiedlichen dielektrischen Schichten (z. B. Luft und Glas) bildet Plasmon-Polaritonen aus. Elektronen können dadurch aus der metallischen Oberfläche herausgelöst werden und mit gasförmigen Prekursormolekülen in der Nähe der Oberfläche wechselwirken [38, 50]. Die durch das plasmonische Feld verursachte Photoemission der Elektronen wird Plasmoemission genannt [94].

Weiterhin können sich die Strukturen bei erneuter Belichtung durch plasmonische Anregung erhitzen und eine pyrolytische Abscheidung verursachen [89]. Ab einer Intensität von $9 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ können laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen (LIPSS) auftreten, die auf eine Interferenz des einfallenden Laserstrahls mit einer evaneszenten Plasmon-Welle zurückgeführt werden. Diese werden häufig an rauen Oberflächenstrukturen angeregt, die auch durch den Laserstrahl selbst verursacht werden können [16].

5.4.2 Übertragung der Prozessparameter von 2D- auf 3D-Strukturen

Die Prozessparameter zum Abscheiden zweidimensionaler Strukturen auf einem Substrat dienen als Basis zur Generierung dreidimensionaler Objekte. Die Fokallage wird beim Schreiben der nächsthöheren Lage um deren Dicke verschoben. Die Dicke einer Lage von zweidimensionalen Strukturen wurde mit Hilfe eines Weißlichtinterferometers vermessen und kann sich für eine Metall-Metall-Abscheidung von einer Glas-Metall-Abscheidung unterscheiden.

Um homogene 3D-Strukturen herstellen zu können, wurden verschiedene Schreibmethoden verglichen. Beim diskontinuierlichen Aufwachsen von Metall wurde der Voxel um die Dicke (beim Schreiben in z-Richtung) der aufgewachsenen Lage verfahren und eine neue Ebene auf die darunterliegende geschrieben. Auf diese Weise können z. B. Säulen durch Stapelung mehrerer Schichten erzeugt werden. Mit Hilfe dieses Schreibverfahrens haben die Prekursormoleküle mehr Zeit auf jeder Ebene der Struktur zu kondensieren bevor sie anschließend photolytisch aufgespalten werden. Im kontinuierlichen Fall wird der Laserfokus unter Berücksichtigung der Abscheidungsrate aus der Gasphase verfahren.

Zum Vergleich der beiden Schreibmethoden sollten je 16 Säulen (Blöcke à vier Säulen, siehe Abbildung 5.30) diskontinuierlich und kontinuierlich mit einer Höhe von $10 \mu\text{m}$ abgeschiedenen werden. Die mittlere Laserleistung wurde bei diesem Versuch auf 160 mW und die Temperatur auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Zur Bestimmung der Belichtungszeit im diskontinu-

ierlichen Fall wurden typische Schreibgeschwindigkeiten für planare zweidimensionale Abscheidungen aus Abschnitt 5.3.4 verwendet. Die zugehörige axiale Ausdehnung des Depositionsbereichs gibt die maximale Abscheidungshöhe vor. Aus diesen Werten wird berechnet, wie lang ein bestimmter Spot belichtet wird. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass die Schreibgeschwindigkeit für die zweite Lage auf das Fünffache gesteigert werden konnte gegenüber der ersten Abscheidungslage auf Glas. Ähnliche Größenordnungen zur Reduktion der Streckenenergie beim Abscheiden der zweiten Lage werden in der Literatur genannt [50].

Zur Berechnung der Belichtungszeit eines Spots wurde die kleinste axiale Ausdehnung des Abscheidungsbereichs (siehe Abbildung 5.19) für die gewählten Systemparameter von 60 °C und 160 mW berücksichtigt. Diese beträgt circa 2 µm bei einer Schreibgeschwindigkeit von 2,0 µm/s. Ein einzelner Punkt auf der Oberfläche der metallischen Dünnschicht erfährt bei einmaliger Überfahrt des Laserfokus eine Belichtung mit der Dauer von 800 ms. Eine Verkleinerung der Belichtungszeit auf ein Fünftel (wegen der sonst einsetzenden Pyrolyse) ergibt eine Belichtungszeit von 160 ms für die zweite Lage. Ab der zweiten Lage wurde daher für jeden Block aus vier diskontinuierlich abgeschiedenen Säulen die Belichtungszeit von 40 ms auf 160 ms in $\Delta t = 40$ ms Schritten erhöht (siehe Abbildung 5.30). Die Säulen wurden für jede Lage gegen den Uhrzeigersinn, beginnend links unten, belichtet. Der Fokus wurde für jede neue Lage in 10 nm Abständen in z-Richtung verfahren. Dies entspricht der Dicke einer abgeschiedenen Lage bei 60 °C. Die Schreibgeschwindigkeit der kontinuierlich geschriebenen Säulen wurde auf die gleiche Weise zu 2 µm/s abgeschätzt. Dies entspricht lediglich einer Verdopplung der Schreibgeschwindigkeit für vergleichbare Prekursorkonzentrationen im Zweidimensionalen bei 60 °C und soll sicherstellen, dass eine Abscheidung stattfindet. In der Mitte wurde zusätzlich eine Längslinie auf dem Substrat geschrieben, um die Fokuslage während des Versuch zu überprüfen.

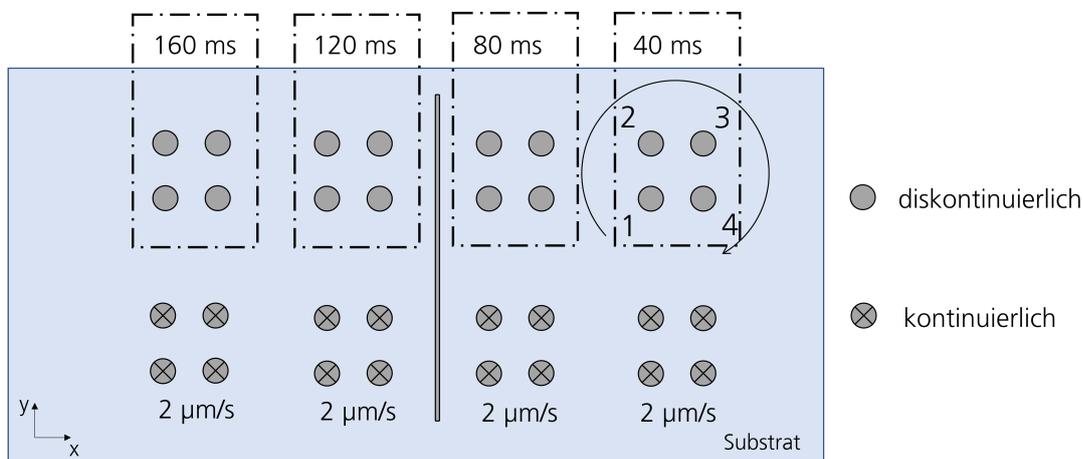


Abbildung 5.30: Schematische Darstellung der bei kontinuierlicher und diskontinuierlicher Abscheidung von Säulenstrukturen verwendeten Parameter.

In Abbildung 5.31 sind die in Abbildung 5.30 schematisch beschriebenen Strukturen als Mikroskopaufnahme zu sehen. Die diskontinuierlich geschriebenen Säulen weisen dabei höhere Abscheidungen im Vergleich zu den kontinuierlich geschriebenen Säulen auf. Durch breite laterale Abscheidungen bei diskontinuierlich erzeugten Säulen wurden die kontinuierlich geschriebenen Säulen überdeckt. Die Höhe der kontinuierlich geschriebenen Säulen wurde deshalb abzüglich der zuvor abgeschiedenen Schichtdicke von etwa 50 nm vermessen (siehe Tabelle 5.7).

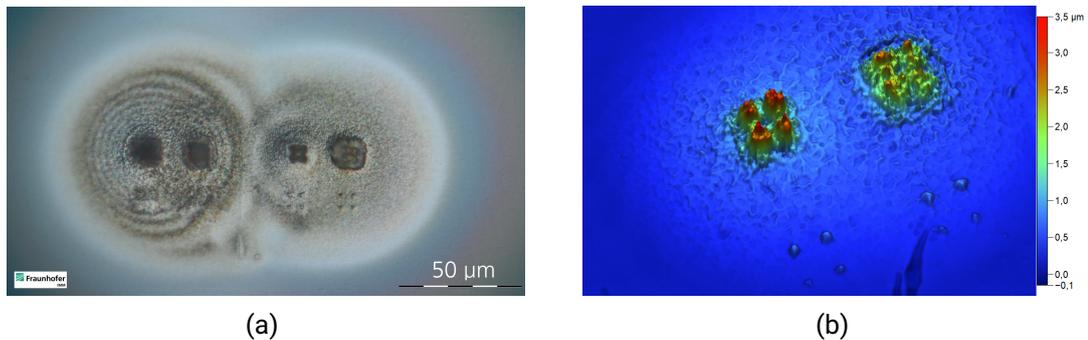


Abbildung 5.31: (a) Mikroskopaufnahme von Säulen, hergestellt mit diskontinuierlicher (oben) und kontinuierlicher (unten) Schreibmethodik. (b) Dreidimensionale Visualisierung eines Ausschnitts der erzeugten Säulen aufgenommen mittels eines Weißlichtinterferometers.

Im Weißlichtinterferometer wurde die Höhe der erzeugten Strukturen vermessen, allerdings ist die Messung mit großen Fehlern behaftet, verursacht durch die großflächige Abscheidung von Silbermolekülen, die eine hohe Rauheit aufweisen. Um beide Schreibmethoden vergleichen zu können, wird für den diskontinuierlichen und den kontinuierlichen Schreibvorgang eine Abscheiderate ermittelt.

In Tabelle 5.7 ist erkennbar, dass die Abscheiderate h/T mit zunehmender Belichtungszeit kleiner wird. Die Verringerung der Abscheiderate kann dadurch erklärt werden, dass zu Beginn der Belichtung zunächst die adsorbierte Schicht metallisiert wird (siehe Abschnitt 2.3.7) und anschließend eine Gasphasenabscheidung stattfindet, die etwas langsamer verläuft als die anfängliche Metallisierung der Adsorbatschicht. Längere Belichtungszeiten haben also eine längere Dauer der Gasphasenabscheidung und daher im Mittel eine niedrigere Abscheidungsrate. Die Gesamthöhe der Struktur korreliert allerdings näherungsweise linear mit der Gesamtdauer der Abscheidung und steigt für längere Belichtungsdauern an. Im kontinuierlichen Fall liegt eine Abscheiderate von 19,8 nm/s vor und ist damit niedriger als die Abscheideraten im diskontinuierlichen Fall. Dies kann dem Umstand geschuldet sein, dass die Schreibgeschwindigkeit im Vergleich zu den Belichtungszeiten im diskontinuierlichen Fall sehr hoch war und ab einem gewissen Punkt keine Abscheidung mehr stattfand, weil der Fokuspunkt sich zu weit von der Struktur entfernt hat. Andererseits weist die Struktur kleinere laterale Ausdehnung auf, was wahrscheinlich an einem geringeren pyrolytischen Effekt während des Abscheidungsprozesses liegt.

Um die verschiedenen Abscheideraten in Tabelle 5.7 vergleichen zu können, muss die Höhe der Strukturen bei gleicher Gesamtbelichtungszeit betrachtet werden.

Tabelle 5.7: Strukturhöhe für verschiedene Belichtungszeiten bei Layer-by-Layer und kontinuierlich geschriebenen Strukturen. Die Abscheiderate entspricht der Gesamthöhe h der Struktur dividiert durch die gesamte Belichtungszeit.

Belichtungszeit t / ms	kont.	40	80	120	160
Gesamtbelichtungszeit T / s	5	40	80	120	160
Höhe h / nm	98,9	1110	1920	2650	2990
Abscheiderate h/T / nm/s	19,8	27,8	24,0	22,1	18,7

Die großflächigen Abscheidungen im diskontinuierlichen Fall wurden in dieser Form nicht erwartet. Durch die Anpassung der, im Zweidimensionalen bekannten, Prozessparameter für den 3D-Fall wurde davon ausgegangen, dass eine gute Übertragung auf den Schreibprozess stattfinden kann. Systematische Untersuchungen zur Abscheidehöhe als Funktion der Belichtungszeit werden daher in Abschnitt 5.4.3 durchgeführt.

Um unkontrollierte Abscheidungen zu unterbinden und lateral definierte Strukturen zu erzeugen, wird in den nachfolgenden Abschnitten der Einfluss von Belichtungszeit und mittlerer Laserleistung näher untersucht. Durch Reduktion der Temperatur und damit der Konzentration des Prekursor-gases ist ebenfalls eine Beeinflussung der Abscheiderate möglich. Außerdem wird die tatsächliche Dicke einer Lage, die auf bereits abgeschiedene Metallstrukturen aufwächst, bestimmt. Die in diesem Abschnitt verwendete Herleitung der Dicke über den 2D-Fall kann dann durch eine für die Dauer der Belichtungszeit spezifische Dicke abgelöst werden, sodass der Fokus passend zu den eingestellten Prozessparametern verfahren werden kann.

5.4.3 Einfluss der Prozessparameter auf die Abscheiderate bei diskontinuierlicher Belichtung

Die Belichtungszeit und die Laserleistung beeinflussen maßgeblich die Dimension der abgeschiedenen Strukturen und müssen daher jeweils dem gewünschten Ergebnis angepasst werden. In der Regel werden Strukturen in einem 3D-CAD Modell erstellt und anschließend in mehrere Lagen aufgeteilt, die Layer-by-Layer geschrieben werden. Zur Bestimmung der Dicke einer Lage wurden im weiteren Vorgehen Versuche für verschiedene Belichtungszeiten und Laserleistungen durchgeführt.

Die ersten gestapelten Lagen einer Struktur (z. B. einer Säule) lassen Rückschlüsse auf die Dicke einer Lage zu. Der Fokus wurde statisch auf der Substratebene belassen, da durch zusätzliches Verfahren der Fokallage ein weiterer Parameter die Höhe der abgeschiedenen Strukturen beeinflusst. Dennoch findet ein Abscheidungsprozess statt, bei dem der Spot in die Höhe wächst. Die Intensität der Laserstrahlung ist im Bereich der Rayleighlänge groß genug, um ein Anwachsen des Spots auch ohne Verfahren des Fokuspunkts zu ermöglichen. Bei Betrachtung der Voxelgrößen in Abschnitt 5.3.3 ist diese Methode für die ersten gestapelten Lagen auf dem Substrat zulässig, weil die Größe des Depositionsbereichs ($> 2 \mu\text{m}$) in axialer Richtung groß genug ist im Vergleich zur Dicke einer Lage, die im zweidimensionalen Fall 10 nm beträgt. Die auf diese Weise ermittelten Lagendicken für unterschiedliche Prozessparameter können benutzt werden, um die Fokallage bei jeder neu geschriebenen Lage anzupassen.

Schreibschema der diskontinuierlichen Abscheidung

Zur Untersuchung des Einflusses von Belichtungszeit und Laserleistung auf die Abscheidung von Strukturen wurden Säulen diskontinuierlich abgeschieden (siehe Abbildung 5.32). Die Belichtungszeit der ersten Lage betrug bei allen Säulen 800 ms. Die mittlere Laserleistung des Versuchs betrug 160 mW und die Temperatur 50°C . Es wurden für jede Belichtungszeit Säulen beginnend mit 4 Lagen geschrieben, die nachfolgenden wurden um jeweils vier Lagen erhöht. Dies wurde fortgesetzt bis zur 64. Lage. Zwischen den einzelnen Belichtungen wird die Belichtung für 100 ms unterbrochen, um dem Prekursor die Möglichkeit zur erneuten Adsorption zu geben.

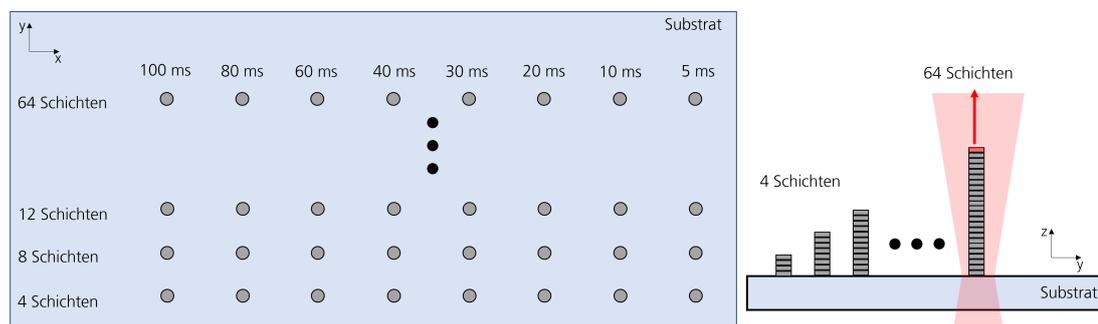


Abbildung 5.32: Schematische Darstellung von diskontinuierlich geschriebenen Säulen bei einer Variation der Lagenzahl sowie der Belichtungszeit. Der Fokuspunkt bleibt statisch auf der Substratoberfläche. Der Spot wächst dennoch in die Höhe.

In Abbildung 5.33 (a) ist eine Mikroskopaufnahme der so abgeschiedenen Säulen gezeigt. Die Belichtungszeit wird ab der zweiten Lage von links 100 ms nach rechts 40 ms in $\Delta t = 20$ ms Schritten reduziert. Abbildung 5.33 (b) zeigt eine Mikroskopaufnahme der resultierenden Abscheidungen mit Belichtungszeiten zwischen 30 ms (links) und 5 ms (rechts) auf einem Glassubstrat. Die abgeschiedenen Säulen weisen selbst bei der kleinsten Belichtungszeit eine Vergrößerung der abgeschiedenen Fläche auf.

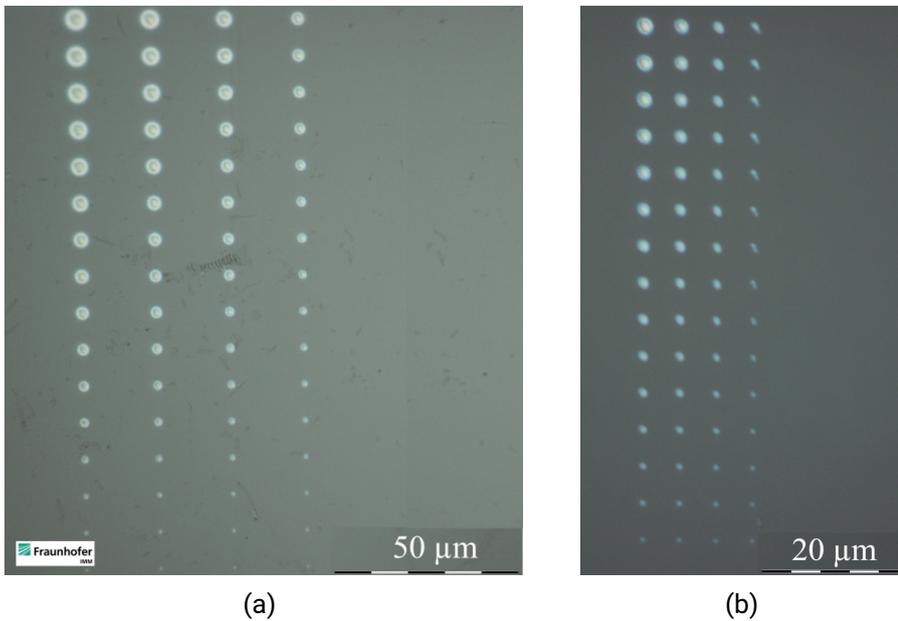


Abbildung 5.33: (a) Bearbeitete Mikroskopaufnahme: Säulen mit Belichtungsvariation der zweiten Lage bei einer Leistung von 160 mW (100 ms bis 40 ms). (b) Bearbeitete Mikroskopaufnahme: Säulen mit Belichtungsvariation ab der zweiten Lage (30 ms bis 5 ms).

Auswertung der Höhen und Flächen der abgeschiedenen Spots

Die Flächen der abgeschiedenen Punkte wurden mikroskopisch vermessen und in Abbildung 5.34 (a) grafisch dargestellt. Wie bereits in der Mikroskopaufnahme sichtbar ist, wächst die Fläche der abgeschiedenen Säulen mit der Anzahl der geschriebenen Lagen. Die Flächen der Spots mit 5 ms Belichtungszeit sind deformiert (nicht kreisförmig) und können aufgrund ihrer geringen Größe nicht hinreichend vermessen werden. Diese werden daher nicht in der graphischen Darstellung berücksichtigt. Bei allen anderen Punkten ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen abgeschiedener Fläche und Lagenanzahl.

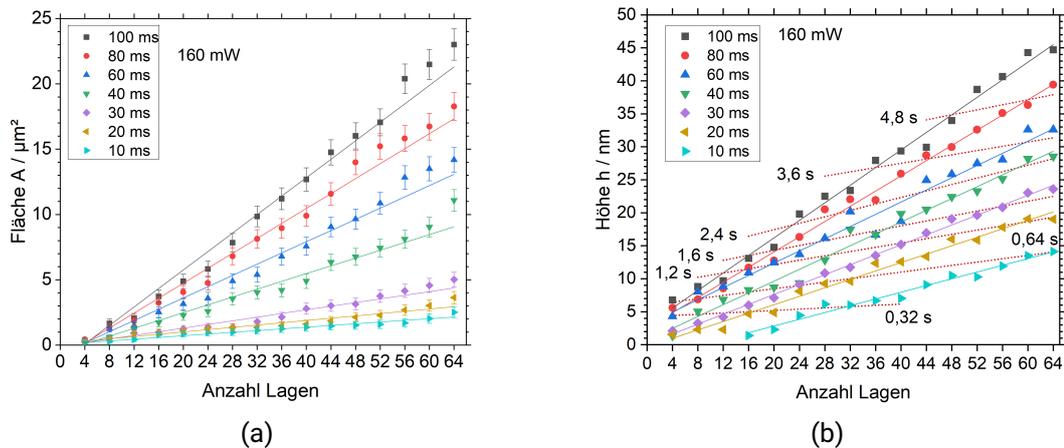


Abbildung 5.34: (a) Abgeschiedene Fläche eines Spots für verschiedene Belichtungszeiten. (b) Abgeschiedene Höhen der Spots für verschiedene Belichtungszeiten. Die Höhe der unterschiedlich belichteten Strukturen bei gleicher Gesamtbelichtungszeit T (Lagenzahl \cdot Belichtungszeit) wird mit Hilfe der gestrichelten roten Linien dargestellt.

Mit einem Weißlichtinterferometer wurden Höhenprofile der Säulen aufgenommen und ausgewertet (siehe Abbildung 5.34 (b)). Die Höhe der abgeschiedenen Strukturen ist ebenfalls abhängig von der Anzahl der Lagen und der Belichtungszeit. Je länger die Belichtungszeit gewählt wird, desto dicker sind die Lagen. Dies bestätigen die Untersuchungen aus Abschnitt 5.4.2. Die in dieser Versuchsreihe maximal erreichte Höhe liegt bei etwa 45 nm. Das entspricht einem Zuwachs von 0,67 nm pro Lage. Die Abscheideraten sind in Abbildung 5.35 (b) dargestellt und nehmen wie in Abschnitt 5.4.2 für kürzere Belichtungszeiten zu. Der Verlauf der Kurven für die Gesamtbelichtungszeit in Abbildung 5.34 (b) zeigt diesen Zusammenhang ebenfalls auf. Die Gesamtbelichtungszeit T ergibt sich dabei aus der Multiplikation von Lagenzahl und gewählter Belichtungszeit. Es wird angenommen, dass der Zuwachs der Struktur durch eine Reaktion der adsorbierten Schicht mit dem Laserlicht direkt nach Beginn der Belichtung am höchsten ist. Die Abscheiderate nimmt mit längeren Belichtungszeiten ab, da der Gasphasenprozess nicht dominant ist und eine lokale Verarmung der Gasphase stattfindet. Außerdem fällt die Regenerierung der adsorbierten Schicht durch ein Aufheizen des Substrats bei längeren Belichtungszeiten geringer aus (siehe Abbildung 5.35 (b)). Für niedrigere Belichtungs-

zeiten ist die Gesamthöhe der Struktur bei gleicher Gesamtbelichtungszeit höher als für längere Belichtungszeiten.

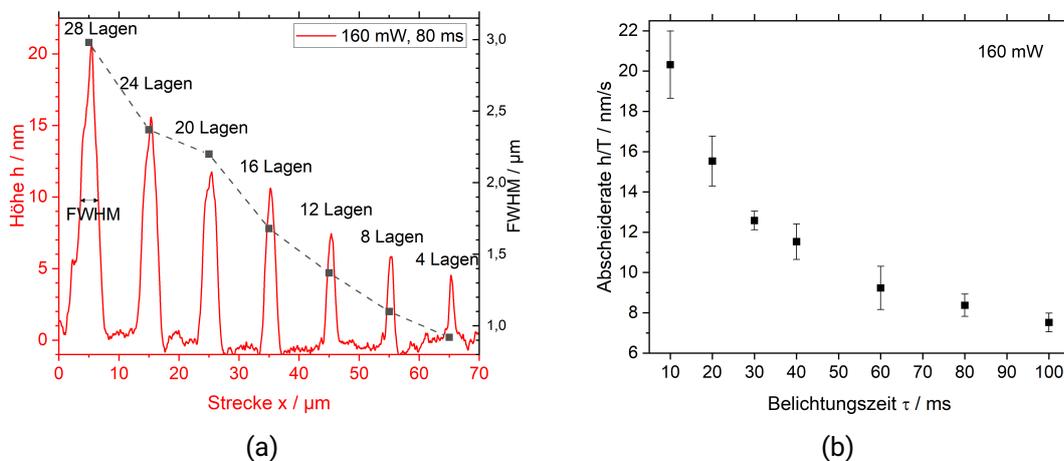


Abbildung 5.35: (a) Querschnitte mehrerer Spots, deren Höhenprofil mit Hilfe eines Weißlichtinterferometers aufgenommen wurde. (b) Die Abscheideraten liegen aufgrund niedrigerer Prekursorkonzentration bei 50 °C unterhalb der in Abschnitt 5.4.2 bei 60 °C ermittelten Werte. Die Abscheiderate des ersten Datenpunkts wurde nicht in die Evaluation miteinbezogen, um die Abscheiderate eines reinen Metall-Metall Aufwuchsprozesses zu ermitteln.

In Abbildung 5.35 ist das Höhenprofil der abgeschiedenen Spots beginnend mit 4 Lagen bis zu 28 Lagen für eine Belichtungszeit von 80 ms dargestellt. Anhand des Querschnitts erkennt man gut, dass eine Vergrößerung der Halbwertsbreite mit steigender Lagenzahl auftritt.

Korrelation zwischen Durchmesser und Höhe eines Spots

Zur Überprüfung, ob ein Zusammenhang zwischen dem Durchmesser d der Abscheidung und der Höhe h für eine bestimmte Lagenzahl besteht, wird der Quotient d/h für jede Belichtungszeit gebildet. Dieser kann auch als inverses Aspektverhältnis der Struktur verstanden werden und nähert sich für Abscheidungen oberhalb von 10 nm asymptotisch einem Wert von etwa 120 an (siehe Abbildung 5.36). Dieser Wert könnte durch ein festes Verhältnis von Abscheidung und Abtrag während der Belichtung erklärbar sein. Die Kopplung dieser Parameter verhindert das Einstellen einer Struktur mit der gewünschten Höhe h und Strukturbreite d . In Abbildung 5.35 (b) weisen die Querschnitte der abgeschiedenen Spots einen gaußförmigen Verlauf auf, was durch das gaußförmige Intensitätsprofil des Laserstrahls verursacht werden kann. Eine mögliche Lösung für eine homogenere Intensitätsverteilung im Fokus kann eine Vergrößerung des Strahldurchmessers sein, sodass die Flanken des Strahls an der Apertur des fokussierenden Objektivs abgeschnitten werden. Dadurch kann ein anderes Verhältnis von Breite zu Höhe der Struktur entstehen. Der gaußförmige Querschnitt durch die Abscheidung ist außerdem ein Indiz für eine teilweise Abscheidung pyrolytischer Natur. Dieser Effekt kann ebenfalls Ursache für die Kopplung von Breite zu Höhe der Abscheidung sein. Ziel muss es

also sein, Abscheidebedingungen zu schaffen, die die photolytische Aufspaltung der Prekursormoleküle präferiert. Dies kann z. B. durch eine Verringerung der Laserleistung passieren, um die Schwelle zur Pyrolyse nicht zu überschreiten.

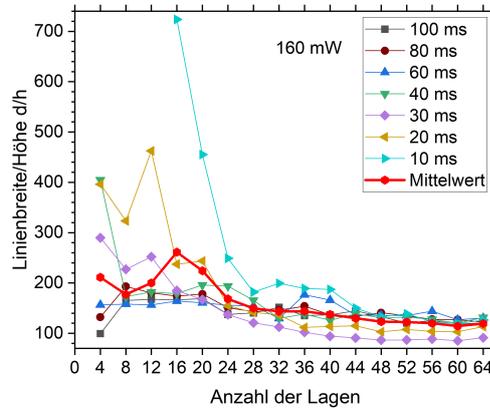


Abbildung 5.36: Abgebildet ist der Quotient aus Linienbreite und Strukturhöhe für verschiedene Belichtungszeiten in Abhängigkeit von der Anzahl der abgeschiedenen Lagen.

Prozessgeschwindigkeiten für den diskontinuierlichen Fall

Die Prozessgeschwindigkeit kann über den experimentellen Parameter Γ definiert werden, welcher als der Quotient aus Lagendicke Δh und der Summe aus Belichtungszeit τ und der Unterbrechungszeit zwischen den einzelnen Belichtungen Δt definiert wird:

$$\Gamma = \frac{\Delta h}{\tau + \Delta t} \quad (5.7)$$

In Tabelle 5.8 ist Γ für verschiedene Belichtungszeiten mit Unterbrechungszeit berechnet. Für den Fall, dass keine Unterbrechung der Abscheidung stattfindet ($\Delta t = 0$), liegt ein nahezu kontinuierlicher Schreibprozess vor, der durch die maximale Verfahrgeschwindigkeit des Piezotischs beziehungsweise der minimalen Shuttereschließgeschwindigkeit begrenzt wird.

Tabelle 5.8: Berechnung des experimentellen Parameters Γ in Abhängigkeit von der Belichtungszeit.

Belichtungszeit τ / ms	10	20	30	40	60	80	100
Δh / nm/Lage	0,26	0,32	0,38	0,45	0,46	0,58	0,67
Γ nm/s	2,36	2,67	2,92	3,21	2,88	3,22	3,35

Die Prozessgeschwindigkeit ist stark abhängig von der Dauer der Belichtungsunterbrechung, weil sie im Gegensatz zur Abscheiderate durch die gesamte Zeitdauer zum Belichten einer Lage bestimmt wird. Wenn die Unterbrechungszeit groß im Vergleich zur Belichtungszeit ist, wird die Prozessgeschwindigkeit hauptsächlich durch diese bestimmt.

Dadurch hat die Unterbrechungszeit von 100 ms vor allem bei kürzeren Belichtungszeiten einen größeren Einfluss als bei längeren Belichtungszeiten. Die Abscheiderate ist zwar für kürzere Belichtungszeiten höher als für längere Belichtungszeiten, dennoch verhält sich, verursacht durch die Unterbrechungszeit, die Prozessgeschwindigkeit antiproportional zur Abscheiderate. Die in Abbildung 5.36 (b) dargestellte Abscheiderate lässt vermuten, dass für kurze Belichtungszeiten die gewünschte Struktur am schnellsten aufwächst. Die Berechnung der Prozessgeschwindigkeit in Tabelle 5.8 zeigt jedoch, dass mit Berücksichtigung der Unterbrechungszeit eher längere Belichtungszeiten vorteilhaft sind. Diese experimentellen Parameter müssen für jede Kombination aus Belichtungs- und Unterbrechungszeit ermittelt werden, um auf diese Weise ein Maximum für die Prozessgeschwindigkeit zu finden. Dies wurde für die vorhandenen Parameter nicht durchgeführt.

Einfluss der Laserleistung auf die Höhe und Fläche der Abscheidungen

Die Abscheidungsversuche wurden mit geringeren Laserleistungen wiederholt, um eine Reduktion des abgeschiedenen Durchmessers zu erreichen und somit gleichförmig dünne, definierte Säulen abzuschneiden (siehe Abbildung 5.37).

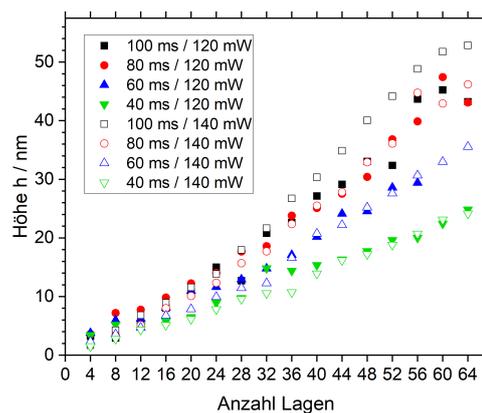


Abbildung 5.37: Die Höhe der Abscheidungen aufgetragen über die Anzahl der geschriebenen Lagen. Für identische Belichtungszeiten bei verschiedenen Leistung sind die abgeschiedenen Strukturen bis auf einige Ausreißer annähernd gleich hoch.

Die Fläche verhält sich auch hier linear ansteigend in Relation zu der Anzahl der abgeschiedenen Lagen. Die Höhe der abgeschiedenen Spots kann also besser mit der Dauer der Belichtungszeit kontrolliert werden. Eine weitere Reduktion der Belichtungszeit ist allerdings durch die Öffnungszeit des Shutters limitiert. Ein breiteres Feld an Parametern zur Generierung von Nanostrukturen mit definierten Größen ist beim diskontinuierlichen Schreiben durch eine Variation der Laserleistung, der Belichtungsunterbrechung und der Prekursorkonzentration möglich.

Ähnliche Ergebnisse, die zu einer Verbreiterung der Basis führen, werden für elektronenstrahlbasierte Abscheidungen gefunden. Die gaußförmige Intensitätsverteilung des Laserstrahls kann hier durch Mitbelichtung von Randbereichen für eine Aufweitung der Basis sorgen [108, 125]. Die Höhe der Strukturen reduziert sich dagegen nicht wesentlich

bei sinkender Laserleistung. Bei Betrachtung des Ratenmodells in Abschnitt 2.3.7 kann für sinkende Laserleistung jedoch eine niedrigere Höhe der Abscheidung erwartet werden. Der abtragende Effekt könnte bei geringerer Laserleistung einen kleineren Einfluss haben und die Abscheiderate dadurch steigen. Eine Reduzierung der Laserleistung würde also nur einen geringen Einfluss auf die Abscheidungshöhe besitzen. Außerdem kann im Fall eines pyrolytischen Abscheidungsprozesses davon ausgegangen werden, dass sobald die Schwelle zur Pyrolyse übertreten ist, ein gleichmäßiger Aufwachs an Molekülen stattfindet, der hauptsächlich von der Dauer der Belichtung abhängig ist. Ähnliche Beobachtungen wurden für die kontinuierliche Abscheidung von Spots in Abschnitt 5.4.4 gemacht.

5.4.4 Einfluss der Prozessparameter auf die Abscheiderate bei kontinuierlicher Belichtung

In diesem Kapitel wird die Höhe der abgeschiedenen Strukturen für den kontinuierlichen Fall dargestellt. Dazu wurde ein Substrat kontinuierlich punktuell mit einer Laserleistung von 160 mW belichtet. Der Fokus wurde dabei konstant bei $z = 0$ auf der Substratoberfläche gehalten und nicht verfahren, um eine Vergleichbarkeit mit den in Abschnitt 5.4.3 untersuchten diskontinuierlichen Strukturen zu haben. Die Länge des Rayleighbereichs lässt sich über die Gleichung 4.2 berechnen und liegt in der vorliegenden Konfiguration bei etwa 1039 nm. Die mittlere Laserleistung wurde zwischen 80 mW und 160 mW in 20 mW Schritten verändert. Die Gesamtbelichtungszeit wurde zwischen 4 s und 10 s variiert. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführt.

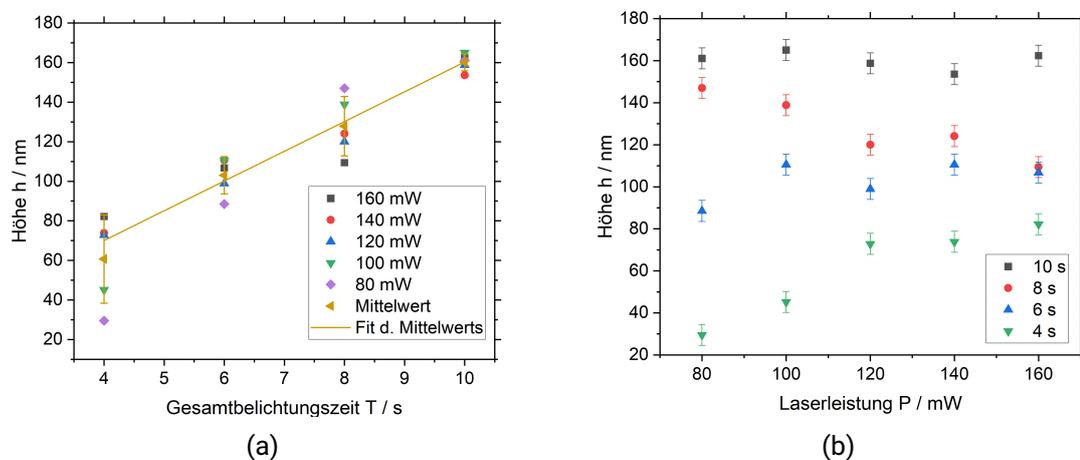


Abbildung 5.38: (a) Abgeschiedene Höhen eines Spots für verschiedene Gesamtbelichtungszeiten. (b) Spothöhe als Funktion der mittleren Laserleistung für verschiedene Gesamtbelichtungszeiten.

Die Höhe der so abgeschiedenen Säulen korreliert mit der Gesamtbelichtungszeit T und nur wenig mit der gewählten mittleren Laserleistung P (siehe Abbildung 5.38). Für steigende Belichtungszeiten erhöht sich wie erwartet die Höhe der Strukturen. Eine Steigerung der Laserleistung hat hingegen nur bei kleineren Belichtungszeiten einen Einfluss. Für längere Belichtungszeiten bleibt die Höhe der Abscheidung näherungsweise

gleich (siehe Abbildung 5.38 (b)). In diesem Fall tritt eventuell für kurze Belichtungszeiten keine pyrolytische Abscheidung auf, weshalb die Leistung des Lasers einen größeren Einfluss auf die Depositionsrates hat.

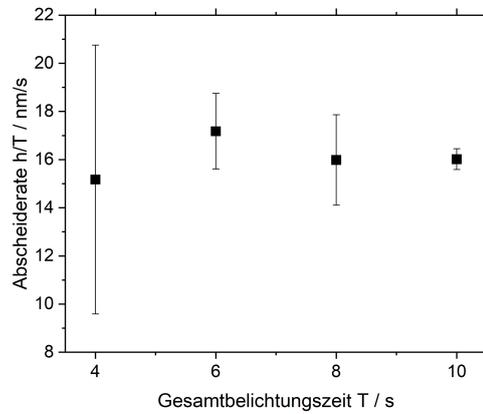


Abbildung 5.39: Die Abscheiderate eines kontinuierlich abgeschiedenen Spots, aufgetragen über die Gesamtbelichtungszeit T.

Durch die lange Belichtungszeit kann sich die abgeschiedene Struktur erhitzen und der gasförmige Prekursor pyrolytisch aufwachsen. Hier können höhere Abscheideraten generiert werden als bei der photolytischen Abscheidung. Die Abscheiderate ist für alle Gesamtbelichtungszeiten unter Berücksichtigung des Fehlers gleich (siehe Abbildung 5.39).

5.4.5 Vergleich von diskontinuierlicher und kontinuierlicher Belichtung

Die in Abschnitt 5.4.3 und 5.4.4 erhobenen Werte bei diskontinuierlicher und kontinuierlicher Belichtung werden im Folgenden direkt miteinander verglichen. Der Vergleich muss bei gleichen Prozessparametern durchgeführt werden. Daher werden die Ergebnisse für eine mittlere Laserleistung von 160 mW betrachtet. Zur besseren Vergleichbarkeit wird die Gesamtdauer der Belichtung genutzt. Zum Beispiel ergeben 60 Belichtungen mit einer Belichtungsdauer von jeweils 100 ms eine Gesamtbelichtungszeit von 6 s. Es wird sowohl die Abscheidungshöhe als auch die laterale Dimension der Spots verglichen.

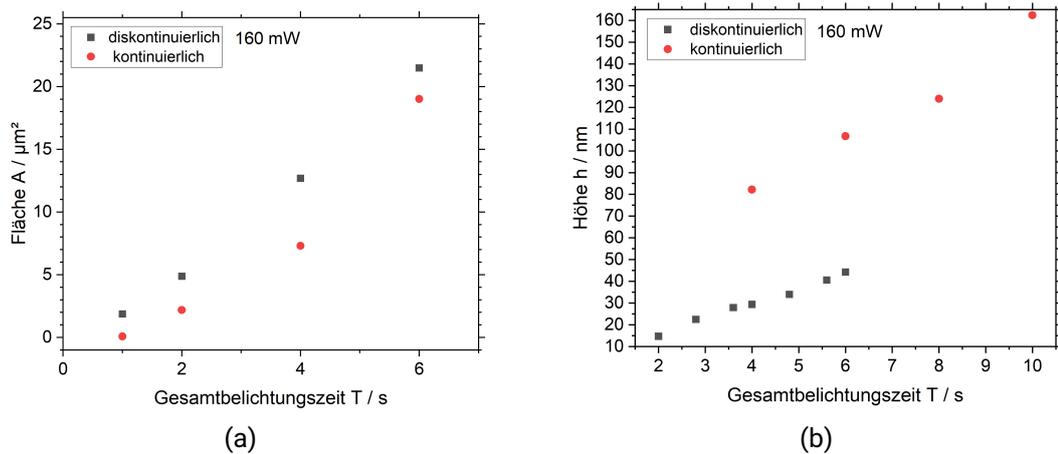


Abbildung 5.40: (a) Belichtungsvorgang mit und ohne Unterbrechung. Die statische Belichtung weist eine kleinere laterale Dimension der Abscheidung auf. (b) Spothöhe als Funktion der Gesamtbelichtungszeit.

Die kontinuierlich erzeugten lateralen Strukturgrößen bleiben dabei unter den Maßen der Punkte, die mit Pausen abgeschieden werden. Durch eine längere Belichtung während der kontinuierlichen Abscheidung können mehr Prekursormoleküle aus der Peripherie des Spots ablatiert werden, weswegen die Spots einen etwas kleineren Durchmesser aufweisen. Die Höhe der Spots ist bei kontinuierlicher Abscheidung höher, eventuell weil sich das bereits abgeschiedene Silber erhitzt und es zu einer pyrolytischen Abscheidung auf der erwärmten Metallstruktur kommt. Diese wirkt gegensätzlich zur Ablation des Spots. Das Aspektverhältnis der Struktur wird damit größer. Die durchgeführten Versuche zeigen, dass es sinnvoll ist, größere dreidimensionale Gebilde kontinuierlich Layer-by-Layer abzuscheiden. Durch das feste Verhältnis von Strukturbreite zur Höhe (siehe Abbildung 5.36) ist die diskontinuierliche Schreibmethode nicht geeignet, um dreidimensionale Strukturen aufzubauen. Es kann jedoch angenommen werden, dass eine Veränderung der Konzentration der gasförmigen Prekursormoleküle ebenfalls Auswirkung auf dieses Verhältnis hat. Die eingestellten Laserleistungen hatten nur einen geringen Einfluss auf die Dimensionen der Spots. Eine Verringerung der Leistung kann, wie im Abschnitt 5.4.6 vorgestellt, für eine kleinere laterale Abmessung des Spots sorgen und so ebenfalls das Verhältnis von Höhe und Breite beeinflussen.

5.4.6 Prozessfenster für diskontinuierliche und kontinuierliche punktuelle Belichtung

Die im Folgenden vorgestellten Prozessfenster wurden für eine Temperatur von 50 °C ermittelt, da diese in den zweidimensionalen Abscheidungsversuchen die qualitativ besten Abscheidungsergebnisse erbracht haben. Der Verlauf der Grenzen für die Prozessfenster ist fließend. Da nicht beliebig viele Parameterkombinationen untersucht werden konnten, sind die Übergänge in Abbildung 5.41 stufenartig dargestellt. Es werden ausschließlich Parameter berücksichtigt, für die über die gewählte Dauer der Belichtung und Laserleistung keine Verbreiterung der Spots auftritt, also davon auszugehen ist, dass ein photolytischer Abscheidungsprozess vorliegt.

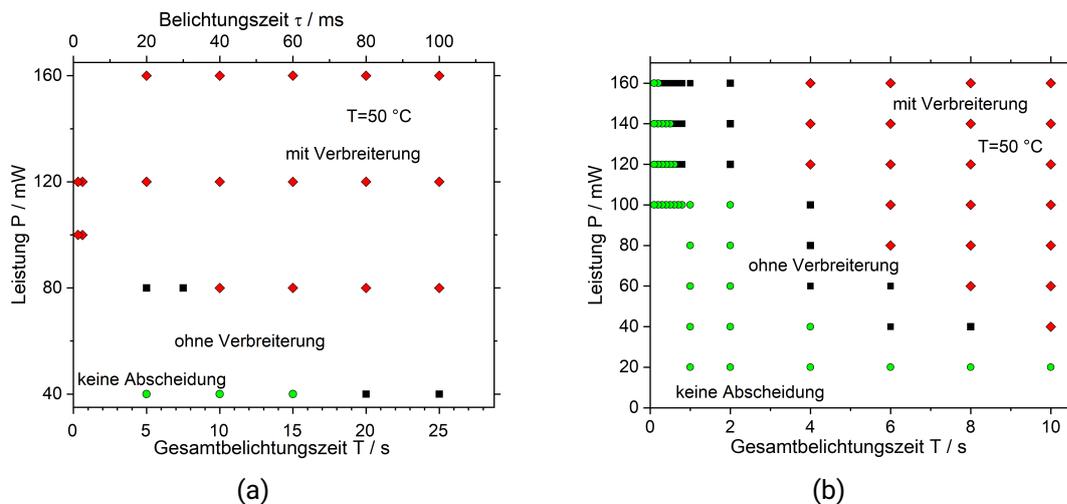


Abbildung 5.41: (a) Prozessfenster zur Erzeugung von Spots für den diskontinuierlichen Fall. (b) Prozessfenster zur Erzeugung von Spots für den kontinuierlichen Fall.

Für ein diskontinuierliches Layer-by-Layer-Wachstum wurden zur Untersuchung des Prozessfensters für jede Belichtungszeit-Leistungs-Kombination 250 Lagen abgeschieden. Der Fokus wurde dabei auf der Substratoberfläche gehalten. Der Abscheidebereich, bei dem es nicht zu einer Verbreiterung der abgeschiedenen Spots kommt, erstreckt sich dabei zwischen einer mittleren Laserleistung von 80 mW und 40 mW. Für 20 mW konnte keine Abscheidung gefunden werden und höhere Laserleistungen bewirken eine Verbreiterung der Struktur (siehe Abschnitt 5.4.3).

Für eine kontinuierliche Belichtung eines Spots konnte ein Prozessfenster zwischen 0 s und 10 s Belichtungszeit und bei mittleren Laserleistungen zwischen 40 mW und 160 mW gefunden werden. Die Dauer der Gesamtbelichtungszeit bis eine Verbreiterung des Spots auftritt, ist etwas niedriger für den kontinuierlichen als für den diskontinuierlichen Fall. Dies ergibt sich aus der rechten Flanke des Prozessfensters in Abbildung 5.41 (b). Die Spots, die mit Parametern rechts von der Flanke geschrieben wurden, weisen sich vergrößernde Abscheidungsflächen auf. Dies könnte damit zusammenhängen, dass der nach einer gewissen Belichtungszeit einsetzende pyrolytische Effekt bei diskontinuierlicher Abscheidung immer wieder unterbrochen wird und somit ein unkontrolliertes

Aufwachsen umgangen werden kann. Die Dauer der Unterbrechung hat somit einen Einfluss auf das Einsetzen der pyrolytischen Abscheidungsphase. Bei längeren Unterbrechungen kann die durch die Belichtung erhitzte Struktur länger abkühlen und ein pyrolytischer Prozess setzt später ein.

5.4.7 Beispiel einer Layer-by-Layer kontinuierlich geschriebenen Struktur

Neben dem Schreiben von säulenartigen Strukturen können auch dreidimensionale Strukturen mit größerer Ausdehnung geschrieben werden. Dazu werden die einzelnen Ebenen der Struktur durch Aneinanderreihung von Linien aufgebaut sowie die Ebenen Layer-by-Layer gestapelt. Auf diese Weise können z. B. dachartige Strukturen geschrieben werden, indem ein Streifenmuster bei jeder neuen Lage um 90° gedreht und in einer Dimension verkürzt wird (siehe Abbildung 5.42).

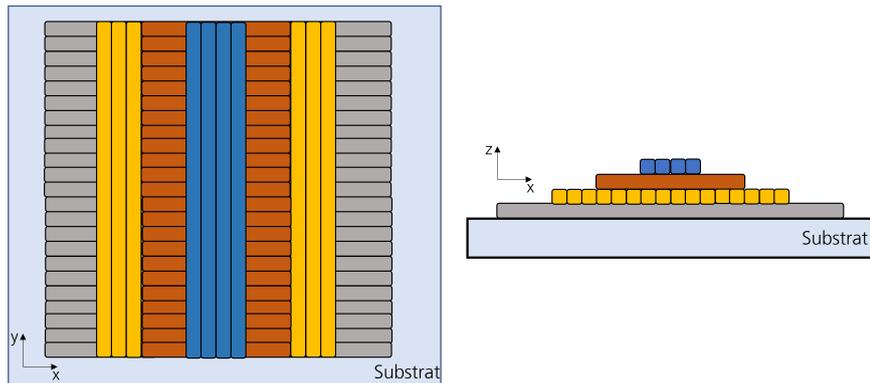
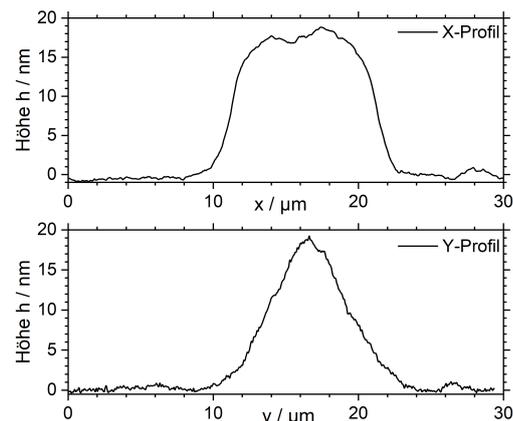


Abbildung 5.42: Schematische Darstellung einer pyramidalen Struktur, welche durch Aneinanderreihung von Linien in der Ebene und Stapelung verschieden großer Ebenen aufgebaut wird.

In Abbildung 5.43 (a) ist die Mikroskopaufnahme einer dachförmigen Struktur zu sehen, welche mit der oben beschriebenen Technik realisiert wurde. Die mittlere Laserleistung liegt bei 90 mW und die Schreibgeschwindigkeit für die erste Lage bei $0,75 \mu\text{m/s}$. Alle darauf folgenden Lagen wurden bei $5 \mu\text{m/s}$ abgeschieden. Das Höhenprofil wird mit einem Weißlichtinterferometer aufgenommen.



(a)



(b)

Abbildung 5.43: (a) Metallische Dachstruktur auf Glas. (b) Höhenprofil der Struktur.

Die Kanten in Abbildung 5.43 (b) können durch die für die Analytik aufgesputterte Goldschicht etwas abgerundet sein.

Auf diese Art und Weise können dreidimensionale Strukturen kontinuierlich mit einem Layer-by-Layer-Verfahren geschrieben werden. Eine Herausforderung ist das Schreiben von Hinterschnitten und Überständen. Diese erfordern einen kleinen axialen Depositionsbereich (kleine Rayleighlänge), da sonst die Gefahr besteht das Substrat selbst oder tieferliegende Strukturen erneut zu beschreiben. Die Größe des axialen Depositionsbereichs gibt also den minimalen Abstand eines überhängenden Teils der Struktur zum darunter liegenden Teil vor. Durch die Strahlführung des Lasers, die senkrecht zum Substrat liegt, ist die Abscheidung von Strukturen parallel zur Substratoberfläche schwierig. Freitragende Strukturen müssten also unter einem gewissen Winkel zur Substratoberfläche verlaufen. Die Minimierung dieses Winkels ist wünschenswert, um beliebige, freistehende dreidimensionale Strukturen schreiben zu können.

5.5 Anwendung der Technologie am Beispiel eines plasmonischen 2D-Gitters

Die 2D-Gitter aus nm-großen Löchern mit periodischer Anordnung zeigen bei Bestrahlung mit Licht charakteristische Absorptionsbanden, die durch eine Anregung von Oberflächenplasmonen in der Metallschicht entstehen. Als Referenzproben wurden Nano-Loch-Felder lithographisch in einer Goldschicht hergestellt und flächig vermessen. Diese dienten zur Kontrolle der orts aufgelösten Messung der Gitterstrukturen, die laserinduziert abgeschieden wurden. Zur Untersuchung sind die Gitter bei Fraunhofer IWS auf deren FTIR-Mikroskop orts aufgelöst in Transmission charakterisiert worden. Eine orts aufgelöste Messung ist notwendig, da die erzeugten Gitterstrukturen eine Größe von $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ aufweisen. Die dabei aufgenommenen Spektren sollen je nach Substrat-Metall-Kombination und dem gewählten Gitterabstand charakteristische Banden im Nahinfrarotbereich aufweisen.

Zur Ausbildung von Oberflächenplasmonen sollte die Dicke der Schicht mindestens bei 50 nm liegen [53]. Typische Schichtdicken liegen zwischen 200 und 500 nm. Die Intensität der Banden ist abhängig von der Dicke der Schicht und nimmt für dünne Schichten ab [33]. Saphir weist je nach Dicke des Glases im nahinfraroten Bereich eine Transmission bis 1666 cm^{-1} auf. Die Gitter sollten eine Mindestmaßgröße von $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ aufweisen, damit die Lichtintensität für das FTIR-Spektrometer ausreichend ist.

5.5.1 Transmissionsmessung an Gold-Nano-Loch-Feldern

Als Referenzproben wurden Lochfelder lithographisch mit lasergeschriebener Maske hergestellt und am Fraunhofer IMM mit einem FTIR (NICOLET MAGNA 750) in Transmission vermessen. Die Probe weist eine 500 nm dicke Goldschicht auf Silizium als Trägermaterial auf und hat einen Lochabstand von $6 \mu\text{m}$ mit einer Lochgröße von $3 \mu\text{m}$. Dabei zeigen sich bei großflächiger Beleuchtung (Blendendurchmesser 5 mm) des Lochfelds ausgeprägte Banden im Spektrometer, deren Lage sich wie erwartet gut mit theoretischen Vorhersagen decken (siehe Abbildung 2.3). Die Positionen der charakteristischen Banden sind in Abbildung 5.44 als senkrechte Linien eingezeichnet.

Das FTIR-Mikroskop (PERKIN ELMER SPECTRUM 2000) am Fraunhofer IWS wurde verwendet, da die Proben dort orts aufgelöst vermessen werden können. An den berechneten Punkten konnten ebenfalls schwache Banden detektieren. Eine Vergrößerung der Apertur, um mehr Löcher an der Wechselwirkung des Lichts mit dem Lochfeld zu beteiligen, hat keine Verbesserung in der Ausprägung der Banden gebracht. Die Höhe der Banden ist dabei abhängig vom Winkel [53]. Es wird daher vermutet, dass der Mischeinfallswinkel eine Ursache für die geringere Höhe der gekennzeichneten Banden sein könnte. Eine Apertur und eine einstellbare Probenhalterung sollen den Lichtstrahl senkrecht auf das Substrat lenken (siehe Abbildung 4.14). Durch den Einsatz der Blende geht Energie verloren, daher wird der Strahl über den äußeren Bereich des Cassegrain-Objektivs gelenkt, da dort mehr Licht passieren kann. Spektren mit dem modifizierten Aufbau zeigen im Vergleich zu dem Aufbau mit Mischeinfallswinkeln schmalere und höhere Banden (Abbildung 5.44).

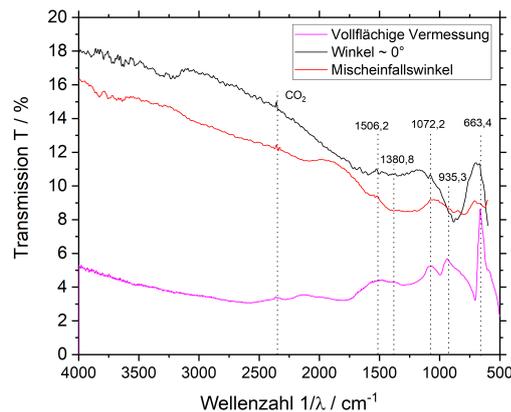


Abbildung 5.44: Vergleichende Messung für Gold-Nano-Loch-Felder. Eine senkrechte Ausrichtung der Probe zum Strahl und die Benutzung einer Lochblende tragen zu einer höheren Sichtbarkeit der Banden bei.

Im Vergleich zu einer großflächigen Vermessung sind die Banden bei der Vermessung mit hoher Ortsauflösung verbreitert. Bei kleinerem Durchmesser des Messstrahls des FTIR-Spektrometers sind weniger Löcher an der Wechselwirkung des Lichts mit dem Substrat beteiligt und es kann daher zu einer Verbreiterung der Banden kommen. Die Verbreiterung entsteht durch eine Verringerung der Anzahl der Gittermoden und somit einer Verkleinerung der Ausbreitungsstrecke der evaneszenten Mode. Je mehr Löcher an der Wechselwirkung beteiligt sind, desto größer ist die Ausbreitungsstrecke der evaneszenten Welle. Berechnungen haben gezeigt, dass schon eine Lochzahl ab 200 ausreichende Banden im Spektrum zeigt [118]. Banden bei höheren Wellenzahlen sind ohnehin schwierig zu erkennen und verschmieren bei einer Verbreiterung der Banden komplett.

Mit Hilfe der Referenzproben konnte der Winkel des einfallenden Strahls am FTIR-Mikroskop derart angepasst werden, dass die Darstellung der charakteristischen Banden im Spektrum verbessert wurde.

5.5.2 Erzeugung von 2D-Gitterstrukturen aus Silber

Gitter aus Silber mit unterschiedlichen Rasterabständen (1,5 μm ; 2,0 μm ; 2,5 μm ; 3,0 μm) in x- und y-Richtung wurden auf Saphir-Glas geschrieben. Dazu wurden einzelne Linien in einem kontinuierlichem Schreibvorgang Layer-by-Layer zu insgesamt 13 Lagen gestapelt. Zum einen wird mit dieser Anzahl an Lagen die notwendige Abscheidungshöhe von 200 nm bis 500 nm erreicht, damit die Gitter plasmonisch aktiv sind. Zum anderen wurde versucht, die Anzahl an Lagen zu Gunsten der Schreibdauer zu minimieren.

In Abbildung 5.45 ist eine Gitterstruktur mit einem 3 μm -Gitterabstand mit vergrößertem Ausschnitt dargestellt.

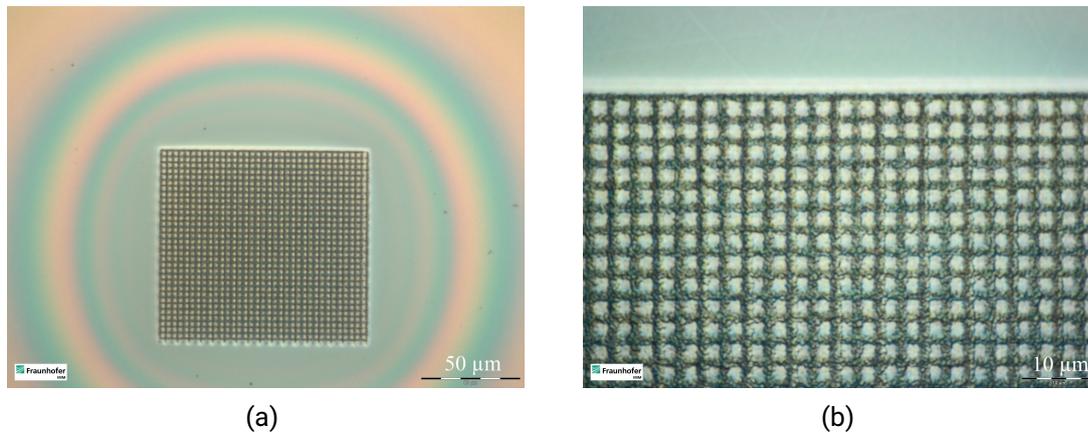


Abbildung 5.45: (a) Mikroskopaufnahme einer Gitter-Struktur mit 3 μm -Gitterabstand und einer dünnen flächigen, kreisförmigen Abscheidung um die eigentliche Struktur. (b) Detaillierte Mikroskopaufnahme der Gitter-Struktur.

Die erste Lage wurde jeweils mit einer Geschwindigkeit von 2,5 $\mu\text{m}/\text{s}$ geschrieben und die Leistung auf 170 mW eingestellt. Die Breite der einzelnen Linien und damit auch die Lochgröße ist abhängig von der Schreibgeschwindigkeit der oberen Lagen. Für kleinere Rasterabstände sind höhere Schreibgeschwindigkeiten notwendig, da sonst keine Lücken zwischen den Gitterlinien offen bleiben. Aus diesem Grund wurde die Schreibgeschwindigkeit für einen Rasterabstand von 1,5 μm von 12,5 $\mu\text{m}/\text{s}$ auf 16,5 $\mu\text{m}/\text{s}$ erhöht.

Tabelle 5.9: Gewählte Schreibgeschwindigkeiten für verschiedene Gitterkonstanten.

Gitterabstand / μm	1,5	2,0	2,5	3,0
Schreibgeschwindigkeit (ab 2. Lage) v / $\mu\text{m}/\text{s}$	16,5	12,5	12,5	12,5

Während des Laserdirektschreibens der Gitterstrukturen bildet sich eine kreisförmige, flächige Abscheidung um die eigentliche Struktur herum aus (siehe Abbildung 5.45 (a)). Diese stammt vermutlich von in der Gasphase aufgespaltenen Molekülen, die sich über eine bestimmte Strecke um die eigentliche Struktur anlagern. Da diese Abscheidungen auch die Löcher im Gitter bedecken, musste ein anschließender Ätzprozess durchgeführt werden, um die Löcher freizulegen. Die Gitter wurden mit einer stark verdünnten Lösung aus Wasser und Eisen(III)-Nitrat für eine Stunde geätzt. In festen Zeitabständen wurde mikroskopisch in Durchsicht kontrolliert, dass sich die Löcher öffnen.

5.5.3 Charakterisierung von Gitterstrukturen aus Silber

Im Folgenden wird beispielhaft ein Gitter mit einem Gitterabstand von $3\ \mu\text{m}$ genauer analysiert. Um die Höhe der Abscheidungen analysieren zu können, wird die Probe unter einem AFM abgerastert (Abbildung 5.46 (a)).

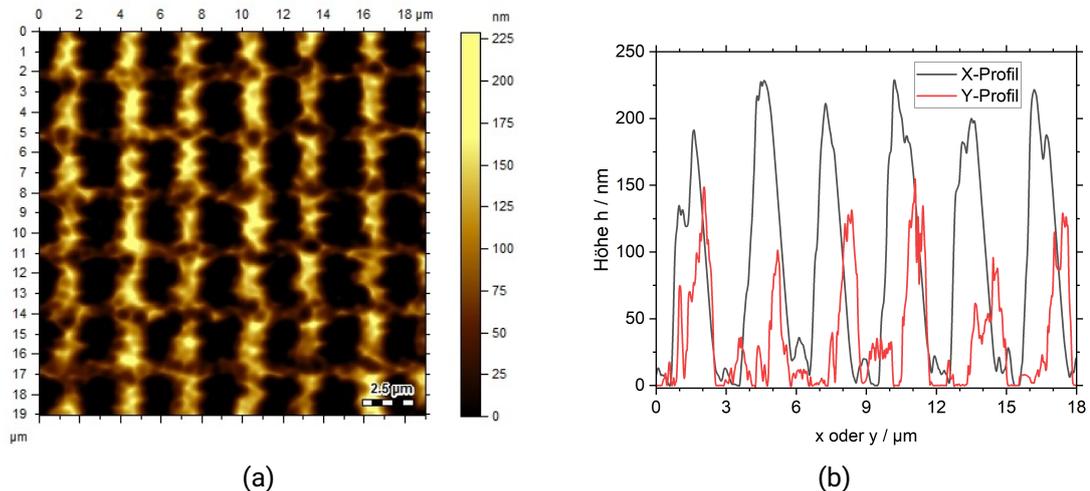


Abbildung 5.46: (a) AFM-Bild einer Gitterstruktur mit einer Gitterkonstante von $3\ \mu\text{m}$. Die vertikalen Gitterlinien sind ausgeprägter als die horizontalen Gitterlinien. (b) Teilausschnitt des am AFM aufgenommenen Höhenprofils der vertikalen Gitterlinien.

Die zugehörigen Profilaufnahmen in x- und y-Richtung sind in Abbildung 5.46 (b) aufgetragen. Die vertikalen Linien, dargestellt im x-Profil, sind ausgeprägter als die horizontalen Linien, dargestellt im y-Profil. Die vertikalen Linien sind höher und breiter als die horizontalen Linien. Die Unterschiede in der Abscheidung deuteten zunächst auf eine Veränderung der Prekursorkonzentration und auf eine Abhängigkeit von der Reihenfolge der Abscheidungen während des Schreibprozesses hin. Durch eine ausreichende Wartezeit zu Beginn wurde der Einfluss der Prekursorkonzentration auf die Abscheidung minimiert. In weiteren Experimenten wurde daher die Reihenfolge der Abscheidung verändert, um deren Einfluss auf die Abscheidung zu analysieren. Eine Veränderung der Abscheidungsreihenfolge bei gleichbleibender Prekursorkonzentration hatte keinen Einfluss auf die Abscheidungshöhe der vertikalen und horizontalen Abscheidungen. Die Proben wurden außerdem diagonal vermessen, um eine Anisotropie in der Messung des AFMs ausschließen zu können.

Die Linien wurden bisher kontinuierlich auch über vorher abgeschiedene Linien geschrieben, sodass sich an den Knotenpunkten höhere Abscheidungen ausbilden. Daher muss eine Schreibstrategie gefunden werden, die es ermöglicht, ein ebenes Oberflächenprofil zu erhalten. Denkbar wären hier z. B. Unterbrechungen im Schreibvorgang, um beim Schreiben der Querlinien die vorhandenen vertikalen Linien auszulassen. Dabei muss sichergestellt sein, dass sich die metallische Schicht gut vernetzt, um eine Elektronenübertragung zu ermöglichen. Weiterhin muss die sich einstellende Linienbreite vorher genau bekannt sein, um die Unterbrechung möglichst genau zu platzieren.

Über Gleichung 2.11 werden für die Kombination Silber und Saphir verschiedene Gitterkonstanten berechnet und woraus in Tabelle 5.10 die Lage der Banden bestimmt wird:

Tabelle 5.10: Lage der Banden für verschiedene Gitterkonstanten und Streumoden für die Kombination Silber (mit $\epsilon_{Ag} = -480$ F/m bei $3 \mu\text{m}$ [26]) auf Saphir (mit $\epsilon_{Ag} = 11,5$ F/m bei $3 \mu\text{m}$).

Gitterabstand / μm	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Wellenzahl / cm^{-1} i=1 und j=0	2913,3	1942,2	1456,7	1165,3	971,1
Wellenzahl / cm^{-1} i=1 und j=1	4120,0	2746,7	2060,0	1648,0	1373,3

Die im FTIR-Spektrometer analysierten Proben weisen keine charakteristischen Banden im Transmissionsspektrum auf. Dafür könnte es verschiedene Ursachen geben. Eine Ursache kann eine inhomogene Dicke des Gitters (zumindest an den Kreuzungspunkten der Linien) und die Oberflächenrauheit der Gitterlinien sein. Dies kann eine Kopplung des einfallenden Lichts mit der Gitterstruktur behindern beziehungsweise verändern. Das Ausbilden von Agglomeraten und Korngrenzen dämpft die Ausbreitung einer periodischen Welle in der Struktur. Zur Ausbreitung von plasmonischen Wellen ist die Leitfähigkeit eines Materials entscheidend. Organische Rückstände in der Abscheidung können das Ausbilden eines Oberflächenplasmons aufgrund verringerter Leitfähigkeit negativ beeinflussen. Falls die Löcher im Gitter mit Silber bedeckt sind, kann sich ebenfalls keine charakteristische Bande ausbilden.

An dieser Stelle sind weitere Untersuchungen notwendig, um erfolgreich eine plasmonische Welle in der Gitterstruktur zu Erzeugen. Denkbar ist hier eine Wärmebehandlung des Gitters, um mögliche Gitterfehler des abgeschiedenen Silbers zu vermindern und damit die Leitfähigkeit zu erhöhen und organische Rückstände zu reduzieren. Durch Messungen am EDX und Leitfähigkeitsmessungen an den Abscheidungen vor und nach der Wärmebehandlung kann deren Einfluss ermittelt werden.

Die in dieser Arbeit entwickelte Methode des Laserdirektschreibens aus der Gasphase konnte erfolgreich angewendet werden, um filigrane, mehrlagige Gitter zu erzeugen. Es ist möglich, beliebige, quasi-dreidimensionale metallische Strukturen mit einer Depositionshöhe von einigen hundert Nanometern abzuscheiden und es konnte somit eine neuartige Methode zur Funktionalisierung von Oberflächen etabliert werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiges Verfahren zum Laserdirektschreiben metallischer Nanostrukturen untersucht. Ein metallhaltiger Prekursor in der Gasphase wird photolytisch mit Hilfe eines fs-Lasers aufgespalten und die dabei entstehenden Metallatome auf einem Substrat abgeschieden. Die Anregung des Moleküls geschieht in einer 2PA, wodurch die Abspaltung der Metallatome nur in einem räumlich extrem begrenzten Bereich des Laserfokus erfolgt. Somit können Metallstrukturen mit Dimensionen unterhalb des optischen Beugungslimits generiert werden.

6.1.1 Prekursorenauswahl

Metallhaltige Prekursoren, die gut verdampfbar sind und sich photolytisch aufspalten lassen, mussten dafür gefunden und charakterisiert werden. Zwei Prekursoren ((hfac)Ag(VTES) und (hfac)Cu(VTMS)) wurden identifiziert und spektroskopisch hinsichtlich UV/VIS-Absorption untersucht. Beide Prekursoren können mittels Zwei-Photonen-Absorption bei einer Wellenlänge von 400 nm mit einem Ti:Sa-Laser dissoziiert werden.

Untersuchung von (hfac)Ag(VTES)

Für den Prekursor (hfac)Ag(VTES) ist bislang aus der Literatur keine Absorptionskurve bekannt, weshalb ein Spektrum des Prekursors aufgezeichnet wurde. Das Maximum des Absorptionsspektrums liegt bei etwa 325 nm und reduziert sich für höhere Wellenlängen zunehmend. Durch den breiten Spektralbereich des Ti:Sa-Lasers von etwa 100 nm FWHM, gibt es eine Überlappung, in der der Prekursor absorbierend für die Laserstrahlung ist, unter der Voraussetzung einer 2PA.

Der flüssige Prekursor (hfac)Ag(VTES) zeigte bei Bestrahlung mit einem 405 nm-Diodenlaser eine Aufspaltung der Moleküle, entsprechend einer 1PA. Dieser Versuch wurde erfolgreich mit einem Ti:Sa-Laser wiederholt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass der Prekursor in der flüssigen Phase mit Hilfe einer 2PA aufgespalten und Metallatome abgeschieden werden können. Ein kontinuierlicher Laserstrahl mit der Emissionswellenlänge des Ti:Sa-Lasers von 800 nm führte zu keiner Abscheidung. Die Abscheidung der Moleküle findet also nicht durch Erhitzung des Substrats oder durch 1PA statt.

Um den Abscheidungsprozess möglichst genau kontrollieren zu können, wurde eine Dampfdruckkurve aufgenommen. Die Aufspaltung von gasförmigen Prekursormolekülen wurde zunächst mit einem Excimerlaser bei einer Wellenlänge von 193 nm erfolgreich durchgeführt. Dabei wurden dünne Schichten mit einem hohen Metallanteil abgeschieden.

Untersuchung von (hfac)Cu(VTMS)

Für (hfac)Cu(VTMS) sind Dampfdruckkurven für CVD-Prozesse aus der Literatur bekannt. Das gemessene Absorptionsspektrum des Precursors deckt sich mit den aus der Literatur bekannten Spektren. Der Precursor (hfac)Cu(VTMS) bildet bei Bestrahlung mit dem Ti:Sa-Laser in der flüssigen und gasförmigen Phase unter einer 1PA großflächige Abscheidungen. Aus diesem Grund wurde dieser Precursor in den weiteren Versuchen zur Gasphasenabscheidung nicht weiter verwendet.

6.1.2 Versuchsaufbau

Zur Verdampfung des silberhaltigen Precursors und zur Abscheidung der Strukturen wurde eine Prozesskammer konstruiert und in den fs-Laser-Versuchsaufbau integriert. Die Prozesskammer wird dabei um den fixen Laserfokuspunkt herum verfahren. Der Laserstrahl wird von unten über ein Saphirfenster in die Prozesskammer eingekoppelt. Die Substrathalterung innerhalb der Prozesskammer ist austauschbar und kann daher den Versuchsbedürfnissen angepasst werden. Die Positioniergenauigkeit des Nanopositioniertischs liegt bei etwa 6 nm.

Die Peripherie, wie Vakuumpumpen und Messsensorik wurde flexibel angebaut, um ein Verfahren der Prozesskammer zu ermöglichen. Optional kann ein Bubbler zugeschaltet und über einen Massflow-Controller der Volumenstrom des Trägergases kontrolliert werden. Die gesamte gasführende Anlage ist beheizt und die Temperatur wird über zwei Widerstandsthermometer erfasst und geregelt.

6.1.3 Substratmaterial

In der Prozesskammer wurde (hfac)Ag(VTES) mit dem Laserstrahl photolytisch aufgespalten und auf verschiedene Substrate abgeschieden. Die Substrate sind gut geeignet für Abscheidungsversuche, wenn sie für die Emissionswellenlänge des Ti:Sa-Lasers transparent sind und sich somit nicht erhitzen. Das Laserdirektschreiben metallischer Strukturen wurde hauptsächlich auf Kalk-Natron-Glas oder Saphir-Substraten durchgeführt. Weitere Substrate waren Silizium oder Indiumzinnoxid. Silizium wurde aufgrund seiner Bedeutung in der Halbleiterbranche ausgewählt und Indiumzinnoxid wegen seiner besseren Untersuchbarkeit im REM.

6.1.4 Abscheidung von 2D-Strukturen

Die Abscheidung von zweidimensionalen Silber-Nanostrukturen aus der Gasphase unterhalb der Beugungsgrenze mittels 2PA konnte erfolgreich durchgeführt werden. Es konnte gezeigt werden, dass Laserleistung, Schreibgeschwindigkeit und Prekursorkonzentration wesentliche Einflussfaktoren für die Größe des lateralen und axialen Depositionsbereichs des gasförmigen Prekursors sind. Prozessfenster wurden für die genannten Parameter ermittelt, bei denen eine gleichförmige Abscheidung der Strukturen stattfinden kann. Eine gleichförmige Abscheidung benötigt über die Versuchsdauer konstante Prozessparameter. Die Prekursorkonzentration ist am schwierigsten zu kontrollieren und erst ab einer temperaturabhängigen Vorlaufzeit konstant. Die abgeschiedenen Silberstrukturen weisen eine Reinheit von 86 % auf, was durch EDX-Analysen verifiziert wurde. Es konnten klar definierte Strukturen mit einer minimalen Größe bis herab zu 400 nm abgeschieden werden.

6.1.5 Abscheidung von 3D-Strukturen

Zur Erzeugung dreidimensionaler Objekte wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zum einen das kontinuierliche Schreiben von Strukturen aus der Substratebene heraus, zum anderen ein diskontinuierliches Layer-by-Layer-Verfahren, bei dem die einzelnen Lagen übereinandergelegt werden. Beim diskontinuierlichen Verfahren wurde untersucht, ob die Aufwachsrate steigt, wenn sich durch eine wiederholte Unterbrechung der Belichtung eine neue Adsorbatschicht auf der Strukturoberfläche ausbildet, die anschließend belichtet werden kann. Für kürzere Belichtungszeiten steigt die Aufwachsrate an. Dies spricht für ein erstes, schnelles Aufwachsen der Adsorbatschicht, gefolgt von einer geringeren Abscheidungsrate auf der ersten Lage. Bei längerer Belichtung erwärmt sich die metallische absorbierende Struktur und verringert dadurch die Adsorption von gasförmigen Prekursor-molekülen. Das hat eine kleinere Aufwachsrate zur Folge. Eine pyrolytische Abscheidung ist erst bei längeren Belichtungszeiten zu erwarten. Für beide Schreibmethoden wurden Prozessfenster gefunden, die ein kontrolliertes Aufwachsen von Molekülen erlauben.

Der Vergleich beider Verfahren zeigt, dass für die kontinuierliche Schreibmethodik die Aufwachsrate und das Aspektverhältnis höher sind. Dies kann durch einen zusätzlichen pyrolytischen Effekt, der bei kontinuierlicher Belichtung auftritt, verursacht werden. Gleichzeitig wird die Struktur schmaler, da die Umgebung des Substrats zum einen aufgeheizt wird und dann weniger Moleküle an der Substratoberfläche adsorbieren, zum anderen ein ablativer Effekt auftritt, der geringe Abscheidungen im Außenbereich der punktförmigen Abscheidung entfernt. Die Ablation wurde daraufhin an abgeschiedenen Spots untersucht und dabei festgestellt, dass die Ablationsrate viermal niedriger als die Depositionsrate ist. Die kontinuierliche Schreibmethodik wurde verwendet, um quasi-dreidimensionale Strukturen zu erzeugen. Die Generierung von dreidimensionalen zusammenhängenden Netzwerken im Nanometerbereich konnte bisher nicht erfolgen. Die abgeschiedene Lagendicke ist niedrig (<10 nm) und ein mehrfaches Überfahren der gewünschten Struktur ist aufgrund der geringen Schreibgeschwindigkeit sehr zeitintensiv.

6.1.6 Plasmonisch aktive Gitterstrukturen

Zweidimensionale Gitterstrukturen wurden in einem kontinuierlichen Schreibvorgang auf Saphirglas abgeschieden. Die Abscheidung von Silberlinien auf Glas generiert Strukturhöhen von etwa zehn Nanometern. Um dickere Schichten zu erzeugen, wurden mehrere Linien übereinander geschrieben. Die in der ersten Lage abgeschiedene metallische Struktur ist nicht mehr transparent für die Emissionswellenlänge des Lasers, deshalb kann sich die metallische Abscheidung aufheizen und großflächige Abscheidungen verursachen. Die Schreibgeschwindigkeit muss daher für Schreibvorgänge ab der zweiten Lage gesteigert werden, um ein Aufheizen zu verhindern. Eine Steigerung der Schreibgeschwindigkeit erhöht in diesem Fall die energetische Schwelle, bei der pyrolytische Abscheidung stattfindet, da die Dosis bzw. Streckenenergie reduziert wird.

Die Gitter sollen als plasmonische Nano-Loch-Felder fungieren und eine plasmonische Anregung bei Bestrahlung mit Licht aufweisen. Zur Untersuchung sind die Gitter in einem FTIR-Mikroskop ortsaufgelöst in Transmission charakterisiert worden. Die aufgenommenen Spektren von laserdirektgeschriebenen Saphir-Silber-Gittern weisen allerdings keine Banden, die typischerweise von der Substrat-Metall-Kombination und dem gewählten Gitterabstand abhängig sind, im Nahinfrarotbereich auf. Ursache dafür kann eine raue beziehungsweise nicht homogene Oberflächenstruktur sein, die eine Wechselwirkung des Lichts mit dem Gitter verhindert. Weiterhin können organische Reste in den Strukturen für eine verminderte Leitfähigkeit sorgen.

6.2 Ausblick

Die Erhöhung der Schreibgeschwindigkeit und die Generierung von überhängenden 3D-Strukturen sind wichtige Ziele, um die Methode des Laserdirektschreibens metallischer Nanostrukturen aus der Gasphase mittels 2PA technologisch erfolgreich umzusetzen. Dabei überlappen sich die Ansätze, um diesen Zielen näher zu kommen.

Die Entwicklung und Erprobung weiterer Prekursoren zur Abscheidung diverser anderer Metalle ist wünschenswert. Diese sollten auf die Wellenlänge des Lasers angepasst und dadurch die Abscheiderate erhöht werden. Eine Steigerung der Abscheiderate reduziert die Dauer der Abscheidung und ermöglicht es, größere zusammenhängende Strukturen zu erzeugen. Die Schreibgeschwindigkeit im Bereich einiger Mikrometer pro Sekunde ist im Vergleich zur Zwei-Photonen-Polymerisation eher gering, zur elektronenstrahlbasierten Abscheidung hingegen hoch. Die Schreibgeschwindigkeit könnte durch das Parallelisieren des Laserstrahls und simultane Abscheidung über eine größere Fläche noch weiter erhöht werden. Weitere Möglichkeiten sind eine stärkere Fokussierung des Laserstrahls, um die Intensität im Fokus zu erhöhen und so höhere Schreibgeschwindigkeiten zu erhalten.

Ein kleinerer Fokus (insbesondere auch eine kleinere Rayleighlänge) verhindert, dass bereits abgeschiedene Strukturen erneut belichtet werden und sich dabei erhitzen. Dies ist vor allem bei der Generierung von überhängenden 3D-Strukturen wichtig. Es sollten Schreibstrategien entwickelt werden, die eine erneute Belichtung bereits abgeschiedener Strukturen verhindern, indem beispielsweise der Laserstrahl nicht ausschließlich senkrecht zum Substrat geführt wird. Außerdem ist die Kenntnis der Schwellintensität, ab der Pyrolyse einsetzt, wichtig, um möglichst kleine Strukturen abzuscheiden.

Zur Abscheidung von plasmonisch aktiven Nanostrukturen sind weitere Untersuchungen zur Verbesserung der Oberflächenhomogenität und Leitfähigkeit notwendig. Ansätze können beispielsweise eine Plasmabehandlung der Oberfläche, eine Nachbehandlung der Proben durch Ätzen oder eine Temperung sein.

Die folgenden Ideen betreffen konkret den bestehenden Versuchsaufbau und beschreiben, wie dieser angepasst bzw. ergänzt werden könnte, um die genannten Ziele zu erreichen.

- Bisher wurden zur Fokussierung konventionelle, im sichtbaren Bereich des Lichts korrigierte Objektive verwendet. Die Verwendung eines auf den Titan-Saphir-Laser abgestimmten wellenlängenkorrigierten Objektivs, das den Fokus bestmöglich minimiert und eine kleinere Dispersion aufweist, ist an dieser Stelle ein technischer Ansatz zur Reduktion des Laserfokus.
- Eine Automatisierung der Gesamtanlage ist für komplizierte Versuchsdurchführungen mit mehreren Prekursoren oder Prekursorkonzentrationen unabdingbar. Außerdem kann dadurch die Anlage den im System vorliegenden Partialdruck und die Laserleistung besser steuern. In der vorliegenden Arbeit wurde die Laserleistung manuell mit einem Graufilterrad und die Prekursorkonzentration über eine

stationäre Verdampfung in der Prozesskammer eingestellt. Idealerweise sollte die Laserleistung und die Prekursorkonzentration in einer Software eingestellt werden können.

- Der Fokuspunkt verschiebt sich mit Erwärmung der Prozesskammer durch thermischen Drift. Der Effekt kann entweder durch die Wahl eines anderen Materials zum Bau der Prozesskammer vermieden werden oder durch eine Kompensation in der Software ausgeglichen werden. Denkbar wäre beispielsweise eine Vermessung des reflektierten Fokuspunkts durch die CCD-Kamera und eine Regelung der axialen Fokussierobjektivverstellung, um eine minimale Fläche des Fokuspunkts zu erhalten.
- Zum besseren Verständnis der Effekte, die während der Abscheidung ablaufen, ist die Integration von Analysegeräten wie z. B. einer Kamera mit Mikroskop sinnvoll. Dabei soll insbesondere das Abscheideverhalten unter Berücksichtigung des Adsorptions- und Nukleationsverhaltens der Moleküle untersucht und damit die Etablierung einer Schreibmethode favorisiert werden. Die Zusammensetzung der Moleküle in der Gasphase kann darüber hinaus Information über den Ablauf der Dissoziationsprozesse geben.

Weiterführende Ideen sind im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst:

- Austausch der Prekursorgase in der Prozesskammer: Es können verschiedene Materialien direkt hintereinander abgeschieden werden und auf diese Weise neue Funktionalitäten der abgeschiedenen Strukturen erzeugt werden. Denkbar sind hier nicht nur reine Metallabscheidungen sondern auch hybride Druckprozesse mit Polymer-Metall Abscheidungen.
- Abscheidung auf unterschiedlichen Substraten: Das Finden von Prozessfenstern für weitere Substratmaterialien ermöglicht eine Abscheidung von Nanostrukturen auf vielfältigen bereits vorprozessierten Bauteilen und erleichtert die Ankopplung an elektrooptische Funktionsstrukturen.
- Erhöhung der Abscheiderate: Durch Kühlen des Substrats, um damit eine lokale Konzentrationserhöhung des gasförmigen Precursors und eine höhere Kondensation auf dem Substrat zu erhalten.

Metallische Nanostrukturen bieten in Wechselwirkung mit optischen Lichtfeldern ein hohes Potenzial für neuartige, empfindliche Sensorik für z. B. die schnelle Point-of-Care-Diagnostik oder die mobile Patientenüberwachung. Plasmonische Sensoren, wie die Surface-Plasmon-Resonance-basierte Analytik sind bereits heute etablierte Verfahren für die biochemische Analytik. Durch die Entwicklung neuartiger 3D-Nanometallstrukturen sind hierbei noch wesentliche Steigerungen der Empfindlichkeit zu erwarten. Neben den potentiellen Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Sensorik sind aber auch Applikationen im Bereich der Halbleiter Aufbau- und Verbindungstechnik möglich, z. B. das Nano-Wirebonding über die dritte Dimension.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Elements, Copper(I)/(II) Hexafluoro-2,4-Pentanedionate-Vinyltrimethylsilane Complex, (2022). URL: <https://www.americanelements.com/copper-i-ii-hexafluoro-2-4-pentanedionate-vinyltrimethylsilane-complex-139566-53-3>.
- [2] A. Pique, D. B. Chrisey. *Direct-write technologies for rapid prototyping applications: Sensors, electronics, and integrated power sources*. San Diego: Academic Press, 2002. ISBN: 0-12-174231-8.
- [3] *Additive Fertigung*. 1. Auflage. Stellungnahme. München, Halle (Saale) und Mainz: acatech - Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina e.V. - Nationale Akademie der Wissenschaften und Union der Deutschen Akademien der Wissenschaften e.V, Dezember 2016. ISBN: 978-3-8047-3676-4.
- [4] B. K. Agarwal. *X-Ray Spectroscopy: An Introduction (Springer Series in Optical Sciences, 15)*. Berlin Heidelberg: Springer, 1979. ISBN: 3540092684.
- [5] Aleph. *Die Zeichnung stellt schematisch einen Gaußstrahl dar, angegeben sind grundlegende Abmessungen. Üblicherweise werden Laserstrahlen als Gaußstrahlen behandelt*. URL: <https://commons.wikimedia.org/>.
- [6] G. Arnold u. a. „Tunable 3D Nanoresonators for Gas-Sensing Applications“. In: *Advanced Functional Materials* 28.19 (2018), S. 1707387. ISSN: 1616-301X. DOI: 10.1002/adfm.201707387.
- [7] F. Aussenegg und H. Ditlbacher. „Plasmonen als Lichttransporter: Nanooptik“. In: *Physik in unserer Zeit* 37.5 (2006), S. 220–226. ISSN: 0031-9252. DOI: 10.1002/piuz.200601102.
- [8] B. Langefeld. *Marktchancen und Potentiale des Additive Manufacturing*.
- [9] N. Bahlawane u. a. „Alcohol-Assisted CVD of Silver Using Commercially Available Precursors“. In: *Chemical Vapor Deposition* 13.8 (2007), S. 401–407. ISSN: 09481907. DOI: 10.1002/cvde.200706610.
- [10] William L. Barnes, Alain Dereux und Thomas W. Ebbesen. „Surface plasmon subwavelength optics“. In: *Nature* 424.6950 (2003), S. 824–830. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/nature01937.
- [11] J. Barth. „Transport of adsorbates at metal surfaces: from thermal migration to hot precursors“. In: *Surface Science Reports* 40.3-5 (2000), S. 75–149. ISSN: 01675729. DOI: 10.1016/S0167-5729(00)00002-9.

-
- [12] S. Barth, M. Huth und F. Jungwirth. „Precursors for direct-write nanofabrication with electrons“. In: *Journal of Materials Chemistry C* 8.45 (2020), S. 15884–15919. ISSN: 2050-7526. DOI: 10.1039/D0TC03689G.
- [13] D. Bäuerle. *Laser Processing and Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. DOI: 10.1007/978-3-642-17613-5.
- [14] T. H. Baum und P. B. Comita. „Laser-induced chemical vapor deposition of metals for microelectronics technology“. In: *Thin Solid Films* 218.1-2 (1992), S. 80–94. ISSN: 00406090. DOI: 10.1016/0040-6090(92)90907-S.
- [15] B. Bhushan. *Springer handbook of nanotechnology*. 3rd rev. and extended ed. Berlin und New York: Springer, 2010. ISBN: 9783642025242.
- [16] J. Bonse u. a. „Femtosecond laser-induced periodic surface structures“. In: *Journal of Laser Applications* 24.4 (2012), S. 042006. ISSN: 1042-346X. DOI: 10.2351/1.4712658.
- [17] D. Braichotte und H. Bergh. „Gas phase versus surface contributions to photolytic laser chemical vapor deposition rates“. In: *Applied Physics A Solids and Surfaces* 45.4 (1988), S. 337–343. ISSN: 0721-7250. DOI: 10.1007/BF00617940.
- [18] S. R. J. Brueck und D. J. Ehrlich. „Stimulated Surface-Plasma-Wave Scattering and Growth of a Periodic Structure in Laser-Photodeposited Metal Films“. In: *Physical Review Letters* 48.24 (1982), S. 1678–1681. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.48.1678.
- [19] P. Ramm C. Bower. *Handbook of 3D Integration: Volume 1*. WILEY-VCH. ISBN: 978-527-32034-9.
- [20] C. Eickhoff. „Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an der Si(001)-Oberfläche: Dynamik heißer Elektronen und zweidimensionaler Fano-Effekt“. Dissertation. Berlin: Freie Universität Berlin, 2010.
- [21] C. Moreau. *The State of 3D Printing 2021*. 2021.
- [22] Y. Cao und M. Gu. „ $\lambda/26$ silver nanodots fabricated by direct laser writing through highly sensitive two-photon photoreduction: Applied Physics Letters, 89(11), 113102“. In: *Applied Physics Letters* 103.21 (2013), S. 213104. ISSN: 1454-4164. DOI: 10.1063/1.4830221.
- [23] Y. Cao u. a. „3D metallic nanostructure fabrication by surfactant-assisted multiphoton-induced reduction“. In: *Small* 5.10 (2009), S. 1144–1148. DOI: 10.1002/smll.200801179.
- [24] Y.-Y. Cao u. a. „Morphology and size dependence of silver microstructures in fatty salts-assisted multiphoton photoreduction microfabrication“. In: *Applied Physics A* 96.2 (2009), S. 453–458. ISSN: 0947-8396. DOI: 10.1007/s00339-009-5270-7.
- [25] C. Cavallotti u. a. „Dissociation reactions of CuI(hfac)L compounds relevant to the chemical vapor deposition of copper“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 5.13 (2003), S. 2818. ISSN: 1463-9076. DOI: 10.1039/b300895a.

-
- [26] J. Choi u. a. „Optical dielectric constants of single crystalline silver films in the long wavelength range“. In: *Optical Materials Express* 10.2 (2020), S. 693. DOI: 10.1364/OME.385723.
- [27] Y. S. Chung u. a. „Adsorption and chemical reaction of Cu(hfac)(vtms) on Cu(111)“. In: *Surface Science* 482-485 (2001), S. 312–317. ISSN: 00396028. DOI: 10.1016/S0039-6028(00)01019-0.
- [28] B. Daham u. a. „Application of a Portable FTIR for Measuring On-road Emissions“. In: (2005). DOI: 10.4271/2005-01-0676.
- [29] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. 6. Aufl. 2013. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-642-29944-5.
- [30] J.-C. Diels und Wolfgang Rudolph. *Ultrashort laser pulse phenomena: Fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale*. 2nd ed. Optics and photonics. Amsterdam und London: Elsevier/Academic Press, 2006. ISBN: 9780122154935.
- [31] L. A. Dobrzański, Daniel Pakula und Marcin Staszuk. *Chemical Vapor Deposition in Manufacturing*. Hrsg. von Andrew Y. C Nee. Bd. 10. Springer, 2015, S. 2755–2803. DOI: 10.1007/978-1-4471-4670-4 \textunderscore 30.
- [32] P. Doppelt, J. Fischer und R. Weiss. „Synthesis and structure of a cobalt(I) meso-tetraphenylporphyrin complex“. In: *Inorganic Chemistry* 23.19 (1984), S. 2958–2962. ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/ic00187a012.
- [33] T. W. Ebbesen u. a. „Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays“. In: *Nature* 391.6668 (1998), S. 667–669. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/35570.
- [34] J. Eichler und A. Modler. „Atomphysik“. In: *Physik für das Ingenieurstudium*. Hrsg. von Jürgen Eichler und Andreas Modler. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018, S. 285–315. ISBN: 978-3-658-22627-5. DOI: 10.1007/978-3-658-22628-2 \textunderscore 10.
- [35] E. T. Eisenbraun u. a. „Low temperature metalorganic chemical vapor deposition of conformal silver coatings for applications in high aspect ratio structures“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 19.2 (2001), S. 585. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1116/1.1349208.
- [36] G. A. ten Eyck u. a. „Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of Palladium“. In: *Chemical Vapor Deposition* 11.1 (2005), S. 60–66. ISSN: 09481907. DOI: 10.1002/cvde.200306312.
- [37] M. Focsan u. a. „Two-photon fabrication of three-dimensional silver microstructures in microfluidic channels for volumetric surface-enhanced Raman scattering detection“. In: *Optical Materials Express* 6.5 (2016), S. 1587. DOI: 10.1364/OME.6.001587.
- [38] B. Frank u. a. „Short-range surface plasmonics: Localized electron emission dynamics from a 60-nm spot on an atomically flat single-crystalline gold surface“. In: *Science advances* 3.7 (2017), e1700721. ISSN: 2375-2548. DOI: 10.1126/sciadv.1700721.

-
- [39] V. Friedli und I. Utke. „Optimized molecule supply from nozzle-based gas injection systems for focused electron- and ion-beam induced deposition and etching: simulation and experiment“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42.12 (2009), S. 125305. ISSN: 0957-0233. DOI: 10.1088/0022-3727/42/12/125305.
- [40] H. Frowein. „Titan-Saphir Laser“. In: *Optik & Photonik* 2.1 (2007), S. 48–53. DOI: <https://doi.org/10.1002/opph.201190237>.
- [41] G. Cerullo, S. De Silvestri und V. Magni. „Self-starting Kerr-lens mode locking of a Ti:sapphire laser“. In: *Opt. Lett.* 19.14 (1994), S. 1040–1042. DOI: 10.1364/OL.19.001040.
- [42] Z. Gan u. a. „Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size“. In: *Nature communications* 4 (2013), S. 2061. DOI: 10.1038/ncomms3061.
- [43] L. Gao u. a. „Silver metal organic chemical vapor deposition for advanced silver metallization“. In: *Microelectronic Engineering* 82.3-4 (2005), S. 296–300. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/j.mee.2005.07.078.
- [44] M. Geissler und Y. Xia. „Patterning: Principles and Some New Developments“. In: *Advanced Materials* 16.15 (2004), S. 1249–1269. ISSN: 0935-9648. DOI: 10.1002/adma.200400835.
- [45] G. S. Girolami, Patrick M. Jeffries und Lawrence H. Dubois. „Mechanistic studies of copper thin-film growth from CuI and CuII .beta.-diketonates“. In: *Journal of the American Chemical Society* 115.3 (1993), S. 1015–1024. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00056a028.
- [46] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys und R. Beanland. *Electron microscopy and analysis*. Third edition. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2017. ISBN: 9780748409686.
- [47] M. Green und T.-H. Her. „On the role of laser heating and adatom diffusion in femtosecond laser induced tungsten nanogratings“. In: (2013), S. 86090M. DOI: 10.1117/12.2005682.
- [48] H. Rottländer, W. Umrath, G. Voss. *Grundlagen_der_Lecksuch-Technik_DE (1)*.
- [49] D. J. Hagen, M. E. Pemble und M. Karppinen. „Atomic layer deposition of metals: Precursors and film growth“. In: *Applied Physics Reviews* 6.4 (2019), S. 041309. DOI: 10.1063/1.5087759.
- [50] R. Haight, P. Longo und A. Wagner. „Metal deposition with femtosecond light pulses at atmospheric pressure“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21.3 (2003), S. 649–652. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.1564026.
- [51] J. Han und K. F. Jensen. „Combined experimental and modeling studies of laser-assisted chemical vapor deposition of copper from copper(I)-hexafluoroacetylacetonate trimethylvinylsilane“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 75.4 (1994), S. 2240–2250. ISSN: 00214922. DOI: 10.1063/1.356287.
- [52] *Handbook of semiconductor interconnection technology*. 2. ed. Boca Raton, Fla.: CRC Taylor & Francis, 2006. ISBN: 9781574446746.

-
- [53] *Handbook of surface plasmon resonance*. 1st ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. ISBN: 978-0-85404-267-8.
- [54] *Handbook of thin film process technology*. Bd. 1. Bristol: Inst. of Physics Publ, 2002. ISBN: 075030831-1.
- [55] P. Hariharan. *Optical Interferometry*. 2nd ed. San Diego: Elsevier Science & Technology, 2003. ISBN: 9780080473642.
- [56] W. Haske u. a. „65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography“. In: *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 15.6 (2007), S. 3426–3436. ISSN: 1094-4087. DOI: 10.1364/OE.15.003426.
- [57] L. Hirt u. a. „Additive Manufacturing of Metal Structures at the Micrometer Scale“. In: *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 29.17 (2017). DOI: 10.1002/adma.201604211.
- [58] K. Höflich u. a. „Resonant behavior of a single plasmonic helix: Optica, 6(9), 1098“. In: (2019). DOI: 10.1364/OPTICA.6.001098.
- [59] J. M. Hollas. *Modern spectroscopy*. 4. ed., reprinted. Chichester: Wiley, 2010. ISBN: 0 470 84416 7.
- [60] F. Huber u. a. „Chemical bond formation showing a transition from physisorption to chemisorption“. In: *Science (New York, N.Y.)* 366.6462 (2019), S. 235–238. DOI: 10.1126/science.aay3444.
- [61] T. Hur'yeva. „Liquid Delivery Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Silver, Iridium and Ruthenium Thin Films“. Diss. Magdeburg: Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2007.
- [62] A. Ishikawa, T. Tanaka und S. Kawata. „Improvement in the reduction of silver ions in aqueous solution using two-photon sensitive dye“. In: *Applied Physics Letters* 89.11 (2006), S. 113102. DOI: 10.1063/1.2345601.
- [63] A. Jain u. a. „Chemical vapor deposition of copper from (hexafluoroacetylacetonato)(alkyne)copper(I) complexes via disproportionation“. In: *Chemistry of Materials* 3.6 (1991), S. 995–997. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm00018a005.
- [64] P. Ji und Y. Zhang. „Melting and thermal ablation of a silver film induced by femtosecond laser heating: a multiscale modeling approach“. In: *Applied Physics A Solids and Surfaces* 123.10 (2017), S. 291. ISSN: 0721-7250. DOI: 10.1007/s00339-017-1269-7.
- [65] P. Johnson und R. Christy. „Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd“. In: *Physical Review B* 9.12 (1974), S. 5056–5070. ISSN: 0556-2805. DOI: 10.1103/PhysRevB.9.5056.
- [66] A. C. Jones u. a. *Chemical vapour deposition: Precursors, processes and applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. ISBN: 9781847558794. URL: <http://www.rsc.org/publishing/ebooks/2008/97808540444658.asp>.
- [67] W. Kaiser und C. G. B. Garrett. „Two-Photon Excitation in Ca F₂ : Eu²⁺“. In: *Physical Review Letters* 7.6 (1961), S. 229–231. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.7.229.

-
- [68] R. L. Kelly. „Program of the 1972 Annual Meeting of the Optical Society of America“. In: *Journal of the Optical Society of America* 62.11 (1972), S. 1336. ISSN: 0030-3941. DOI: 10.1364/JOSA.62.001336.
- [69] D. Kuhness u. a. „High-Fidelity 3D Nanoprinting of Plasmonic Gold Nanoantennas“. In: *ACS applied materials & interfaces* 13.1 (2021), S. 1178–1191. DOI: 10.1021/acsmi.0c17030.
- [70] S. K. Kulkarni. *Nanotechnology Principles and Practices*. 3rd ed. 2015. Cham: Springer International Publishing und Imprint: Springer, 2015. ISBN: 9783319091716.
- [71] H. Kunkely und A. Vogler. „Photodisproportionation of (1,5-Cyclooctadiene) copper(I) Hexafluoroacetylacetonate Induced by Metal-to-Ligand Charge Transfer Excitation“. In: *Zeitschrift für Naturforschung B* 58.7 (2003), S. 704–707. ISSN: 0932-0776. DOI: 10.1515/znb-2003-0717.
- [72] O. Lehmann und M. Stuke. „Generation of three-dimensional free-standing metal micro-objects by Laser Chemical processing“. In: *Applied Physics A Solids and Surfaces* 53.4 (1991), S. 343–345. ISSN: 0721-7250. DOI: 10.1007/BF00357199.
- [73] O. Lehmann und M. Stuke. „Laser-CVD 3D Rapid Prototyping of Laser Driven Moveable Micro-Objects“. In: *Le Journal de Physique IV* 05.C5 (1995), S. C5-601-C5-605. ISSN: 1155-4339. DOI: 10.1051/JPHYSCOL{\%}3A1995571.
- [74] R. L. Lintvedt und H. D. Gafney. „Photochemical reactions of copper(II)-1,3-diketonate complexes“. In: *Journal of the American Chemical Society* 93.7 (1971), S. 1623–1628. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00736a009.
- [75] M. Bass. *Handbook of optics*. 2. ed. Bd. 1. New York, NY: McGraw-Hill, 1995. ISBN: 0-07-047740-X.
- [76] M. Göppert-Mayer. „Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen“. Dissertation. Göttingen, 1931.
- [77] S. Maruo und T. Saeki. „Femtosecond laser direct writing of metallic microstructures by photoreduction of silver nitrate in a polymer matrix“. In: *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 16.2 (2008), S. 1174–1179. ISSN: 1094-4087. DOI: 10.1364/OE.16.001174.
- [78] S. Matsui u. a. „Three-dimensional nanostructure fabrication by focused-ion-beam chemical vapor deposition“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 18.6 (2000), S. 3181. ISSN: 0734211X. DOI: 10.1116/1.1319689.
- [79] F. Maury, S. Vidal und A. Gleizes. „Photo-MOCVD of copper thin films using Cu(II) and Cu(I) precursors for low-temperature metallization“. In: *Advanced Materials for Optics and Electronics* 10.3-5 (2000), S. 123–133. ISSN: 1057-9257. DOI: 10.1002/1099-0712(200005/10)10:3/5%3C123::AID-AM0417%3E3.0.CO;2-7.
- [80] D. Meschede. *Gerthsen Physik*. 23. Aufl. Berlin: Springer, 2005.

-
- [81] A. Miehr u. a. „Laser direct writing of β -Co/Ga and Mn/Ga alloy microstructures from organometallic single-source precursors“. In: *Advanced Materials for Optics and Electronics* 6.1 (1996), S. 27–32. ISSN: 1057-9257. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0712(199601)6:1\%3C27::AID-AM0218\%3E3.0.CO;2-E.
- [82] R. J. Moerland und J. P. Hoogenboom. „Subnanometer-accuracy optical distance ruler based on fluorescence quenching by transparent conductors“. In: *Optica* 3.2 (2016), S. 112. DOI: 10.1364/OPTICA.3.000112.
- [83] M. Najiminaini u. a. „Optical resonance transmission properties of nano-hole arrays in a gold film: effect of adhesion layer“. In: *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 19.27 (2011), S. 26186–26197. ISSN: 1094-4087. DOI: 10.1364/OE.19.026186.
- [84] J. A.T. Norman u. a. „New OMCVD precursors for selective copper metallization“. In: *Le Journal de Physique IV* 02.C2 (1991), S. C2-271-C2-278. ISSN: 1155-4339. DOI: 10.1051/jp4:1991233.
- [85] J.A.T. Norman u. a. „New precursors for CVD copper metallization“. In: *Microelectronic Engineering* 85.10 (2008), S. 2159–2163. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/j.mee.2008.05.036.
- [86] V. Ogrodnik. „Silver complexes having potential as precursors for metal film deposition“. Dissertation. University of Bath, 1998.
- [87] E. Ohmura und A. Ishikawa. „Two-Photon Fabrication of Three-Dimensional Metallic Nanostructures for Plasmonic Metamaterials“. In: *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 7.1 (2012), S. 11–15. DOI: 10.2961/jlmn.2012.01.0002.
- [88] T. Owen. *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*. Agilent Technologies, 2000.
- [89] T. Palmer u. a. „Simulation Model for Direct Laser Writing of Metallic Microstructures Composed of Silver Nanoparticles“. In: *ACS Applied Nano Materials* 4.9 (2021), S. 8872–8879. ISSN: 2574-0970. DOI: 10.1021/acsanm.1c01514.
- [90] A. Passaseo u. a. „Materials and 3D Designs of Helix Nanostructures for Chirality at Optical Frequencies“. In: *Advanced Optical Materials* 5.16 (2017), S. 1601079. ISSN: 21951071. DOI: 10.1002/adom.201601079.
- [91] B. F. Piglosiewicz. „Charakterisierung der räumlichen und zeitlichen Struktur ultrakurzer Lichtimpulse“. Diplomarbeit. Oldenburg: Carl von Ossietzky Universität, 2009.
- [92] M. Piliarik, H. Vaisocherová und J. Homola. „Surface plasmon resonance biosensing“. In: *Methods in molecular biology (Clifton, N.J.)* 503 (2009), S. 65–88. ISSN: 1064-3745. DOI: 10.1007/978-1-60327-567-5\textunderscore5.
- [93] J. Pinkas u. a. „Mechanistic Role of H₂O and the Ligand in the Chemical Vapor Deposition of Cu, Cu₂O, CuO, and Cu₃N from Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionato)copper(II)“. In: *Chemistry of Materials* 7.8 (1995), S. 1589–1596. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm00056a028.

-
- [94] D. Podbiel u. a. „Imaging the Nonlinear Plasmoemission Dynamics of Electrons from Strong Plasmonic Fields“. In: *Nano letters* 17.11 (2017), S. 6569–6574. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b02235.
- [95] T. Pohlmann. *Industry report - IPlytics - 3D Printing*.
- [96] J. Polte. „Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective“. In: *CrystEngComm* 17.36 (2015), S. 6809–6830. DOI: 10.1039/c5ce01014d.
- [97] R. M. Osgood and H. H. Gilgen. „Laser Direct Writing of Materials“. In: *Annual Review of Materials Research* (1985), 15:549–576.
- [98] R. Winkler u. a. „High-Fidelity 3D-Nanoprinting via Focused Electron Beams: Growth Fundamentals“. In: *ACS Appl. Nano Mater.* (2018). DOI: 10.1021/acsanm.8b00158.
- [99] A. Radke u. a. „Fabrication of dielectric and metallo-dielectric 3D nanostructures by direct laser writing and electroless plating“. In: *Laser-based Micro- and Nanopackaging and Assembly IV*. Hrsg. von Wilhelm Pfleging u. a. Bd. 7585. SPIE, 2010, S. 200–205. DOI: 10.1117/12.845474.
- [100] A. Radke u. a. „Three-dimensional bichiral plasmonic crystals fabricated by direct laser writing and electroless silver plating“. In: *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 23.27 (2011), S. 3018–3021. DOI: 10.1002/adma.201100543.
- [101] W. Ren u. a. „Modeling and Experimental Study of the Localized Electrochemical Micro Additive Manufacturing Technology Based on the FluidFM“. In: *Materials* 13.12 (2020). ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma13122783.
- [102] K. F. Renk. *Basics of Laser Physics: For Students of Science and Engineering*. 2nd ed. 2017. Graduate Texts in Physics. Cham: Springer International Publishing und Imprint: Springer, 2017. ISBN: 9783319506517.
- [103] M. Rubin. „Optical properties of soda lime silica glasses“. In: *Solar Energy Materials* 12.4 (1985), S. 275–288. ISSN: 01651633. DOI: 10.1016/0165-1633(85)90052-8.
- [104] C. Rullière. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. Second Edition. SpringerLink Bücher. New York, NY: Springer New York, 2005. ISBN: 0-387-01769-0. DOI: 10.1007/b137908.
- [105] C. Schinke u. a. „Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon“. In: *AIP Advances* 5.6 (2015), S. 067168. DOI: 10.1063/1.4923379.
- [106] M. M. Shawrav u. a. „Highly conductive and pure gold nanostructures grown by electron beam induced deposition“. In: *Scientific reports* 6 (2016), S. 34003. DOI: 10.1038/srep34003.
- [107] G. Si u. a. „Plasmonic Color Filters“. In: *Journal of Molecular and Engineering Materials* 02.02 (2014), S. 1440009. ISSN: 2251-2373. DOI: 10.1142/S2251237314400097.
- [108] C. Sönnichsen. „Plasmons in metal nanostructures“. Dissertation. München: Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001.

-
- [109] Welt Stahl. *Werkstoff 1.4401 Datenblatt X5CrNiMo17-12-2 Edelstahl V4A Material*. Sep. 2022. URL: <https://www.weltstahl.com>.
- [110] F. Stellacci u. a. „Laser and Electron-Beam Induced Growth of Nanoparticles for 2D and 3D Metal Patterning“. In: *Advanced Materials* 14.3 (2002), S. 175–178. ISSN: 0935-9648. DOI: 10.1002/1521-4095(20020205)14:3%194::AID-ADMA194%3.0.CO;2-W.
- [111] T. Tanaka, A. Ishikawa und S. Kawata. „Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure“. In: *Applied Physics Letters* 88(8) (2006). DOI: 10.1063/1.2177636.
- [112] J. S. Ten, M. Sparkes und W. O’Neill. „Femtosecond laser-induced chemical vapor deposition of tungsten quasi-periodic structures on silicon substrates“. In: *Journal of Laser Applications* 30.3 (2018), S. 032606. ISSN: 1042-346X. DOI: 10.2351/1.5040637.
- [113] N. T. K. Thanh, N. Maclean und S. Mahiddine. „Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution“. In: *Chemical Reviews* 114.15 (2014), S. 7610–7630. ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/cr400544s.
- [114] T. Tičkūnas, D. Paipulas und V. Purlys. „Dynamic voxel size tuning for direct laser writing“. In: *Optical Materials Express* 10.6 (2020), S. 1432. DOI: 10.1364/OME.394441.
- [115] A. Tittl u. a. „Metaoberflächen-basierte molekulare Biosensorik unterstützt von künstlicher Intelligenz“. In: *Angewandte Chemie* 131.42 (2019), S. 14952–14965. ISSN: 0044-8249. DOI: 10.1002/ange.201901443.
- [116] A. Trautmann. „Zwei-Photonen-Polymerisation als Methode zur Herstellung medizintechnischer Funktionselemente“. Dissertation. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2018.
- [117] K. M. Väyrynen. „Photo-Assisted Atomic Layer Deposition and Chemical Vapor Deposition of Metal and Metal Oxide Thin Films“. Masterthesis. Helsinki: University of Helsinki, 2015.
- [118] J. M. Vigoureux. „Analysis of the Ebbesen experiment in the light of evanescent short range diffraction“. In: *Optics Communications* 198.4-6 (2001), S. 257–263. ISSN: 00304018. DOI: 10.1016/S0030-4018(01)01522-X.
- [119] M. R. Vogt. „Development of physical models for the simulation of optical properties of solar cell modules“. Diss. Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover. URL: <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT%3A852464657>.
- [120] K. Vora u. a. „Fabrication of disconnected three-dimensional silver nanostructures in a polymer matrix“. In: *Applied Physics Letters* 100.6 (2012), S. 063120. ISSN: 1454-4164. DOI: 10.1063/1.3684277.
- [121] K. Vora u. a. „Femtosecond laser direct writing of monocrystalline hexagonal silver prisms“. In: *Applied Physics Letters* 105.14 (2014), S. 141114. ISSN: 1454-4164. DOI: 10.1063/1.4897545.

-
- [122] E. H. Waller, S. Duran und G. von Freymann. „Direct laser writing of 3D metallic mid- and far-infrared wave components“. In: *Nanophotonics* 0.0 (2023). DOI: 10.1515/nanoph-2022-0604.
- [123] E. H. Waller und G. von Freymann. „From photoinduced electron transfer to 3D metal microstructures via direct laser writing“. In: *Nanophotonics* 7.7 (2018), S. 1259–1277. DOI: 10.1515/nanoph-2017-0134.
- [124] E. H. Waller, J. Karst und G. von Freymann. „Photosensitive Material Enabling Direct Fabrication of Filigree 3D Silver Microstructures via Laser-Induced Photoreduction“. In: *Light: Advanced Manufacturing* 2.2 (2021), S. 228. ISSN: 2689-9620. DOI: 10.37188/lam.2021.008.
- [125] R. Winkler. „Implications of Precursor Dynamics on Nanostructures during Focused Electron Beam Induced Deposition“. Diss. Graz: Graz University of Technology, 2013.
- [126] R. Winkler u. a. „3D nanoprinting via focused electron beams“. In: *Journal of Applied Physics* 125.21 (2019), S. 210901. DOI: 10.1063/1.5092372.
- [127] T. H. Wood, J. C. White und B. A. Thacker. „Ultraviolet photodecomposition for metal deposition: Gas versus surface phase processes“. In: *Applied Physics Letters* 42.5 (1983), S. 408–410. ISSN: 1454-4164. DOI: 10.1063/1.93957.
- [128] H. Zhang u. a. „Deposition of tungsten nanogratings induced by a single femtosecond laser beam“. In: *Optics express* 15.10 (2007), S. 5937–5947. DOI: 10.1364/OE.15.005937.
- [129] X.-L. Zhou, X.-Y. Zhu und J. M. White. „Photochemistry at adsorbate/metal interfaces“. In: *Surface Science Reports* 13.3-6 (1991), S. 73–220. ISSN: 01675729. DOI: 10.1016/0167-5729(91)90009-M.

Abkürzungen

2PP	Zwei-Photonen-Polymerisation
2PA	Zwei-Photonen-Absorption
1PA	Ein-Photonen-Absorption
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
FEBID	Focused Electron Beam Induced Deposition
FIBID	Focused Ion Beam Induced Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FTIR-Spektrometer	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
Ti:Sa-Laser	Titan:Saphir-Laser
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
LIPSS	Laser-induced periodic surface structures
LCVD	Laser-induced Chemical Vapor Deposition
AFM	Atomic Force Microscopy
(hfac)Ag(VTES)	Vinyltriethylsilan(Hexafluoroacetylacetonat)Silber(I)
(hfac)Cu(VTMS)	Vinyltrimethylsilan(Hexafluoroacetylacetonat)Kupfer(I)
ITO	Indiumzinnoxid
MEMS	Micro-Electrical-Mechanical-Systems
FWHM	Full width at half maximum
SVE	Slowly varying envelope
IR	Infrarot
SPRS	Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie
SPR	Oberflächenplasmonenresonanz

Abbildungsverzeichnis

2.1	Beschreibung eines Gaußpulses im Fokuspunkt	6
2.2	Prinzip einer SPR-Spektroskopie	8
2.3	Goldbeschichteter Si-Wafer und spektroskopische Messungen verschiedener Lochfelder.	11
2.4	Schematische Darstellung aller beteiligten Teilprozesse bei photolytischer Abscheidung.	12
2.5	Potentialkurven elektronischer Übergänge	14
3.1	Grafische Darstellung verschiedener Geometrien und Schreibgeschwindigkeit im Vergleich zur x-y-Strukturgröße aller Technologien.	23
3.2	Parameter beim Abscheiden von Molekülen mittels FEBID	27
4.1	Prozesskammer I	33
4.2	Simulation des Strömungsprofils	34
4.3	Versuchsaufbau im Labor.	35
4.4	Spektrum und Autokorrelation des gepulsten Laserstrahls.	36
4.5	Schematischer Überblick über den optischen Aufbau zum Laserdirekt-schreiben.	37
4.6	Schematischer Überblick über die Zu- und Ableitungen zur optimierten Prozesskammer Modell II.	41
4.7	UV/VIS-Spektrum und Strukturformel von (hfac)Ag(VTES) verdünnt mit Toluol.	46
4.8	Sättigungsdampfdruck von (hfac)Ag(VTES) für verschiedene Temperaturen.	47
4.9	Schematische Darstellung des CVD-Prozesses von (hfac)Cu(VTMS).	52
4.10	UV/VIS-Spektrum und Strukturformel von (hfac)Cu(VTMS) verdünnt mit Toluol.	53
4.11	Sättigungsdampfdruck (hfac)Cu(VTMS)	54
4.12	Schreibstrategien für Laserdirekt-schreibverfahren.	56
4.13	Schematischer Aufbau eines Weißlichtinterferometers.	59
4.14	Schematische Darstellung des Strahlengangs im FTIR-Spektroskop.	62
5.1	REM-Aufnahme metallischer Inseln und Vergrößerung einer Insel-Struktur.	67
5.2	Metallische Abscheidungen mit einem 193-nm-Excimerlaser.	68
5.3	Versuchsaufbau zur Abscheidung metallischer Spots aus dem flüssigen Prekursor auf einem Objektträger.	69
5.4	Durchmesser der abgeschiedenen Spots aufgetragen über die Verstellung des Objektivs in z-Richtung und Versuchsaufbau zur Abscheidung des flüssigen Prekursors.	70
5.5	Durchmesser der abgeschiedenen Struktur als Funktion der Laserleistung und punktförmige Abscheidung bei einer mittleren Laserleistung von 70 mW und einer Belichtungszeit von 10 s.	71

5.6	Kupfer- und Silberstrukturen im gepulsten und kontinuierlichen Modus.	72
5.7	(a) REM-Aufnahme eines Felds aus vier abgeschiedenen Silber-Spots. (b) Vergrößerte Struktur eines Spots.	75
5.8	Fokusverstellung als Funktion der Temperatur.	76
5.9	Anstieg des Drucks bei Raumtemperatur, 40 °C, 50 °C und 60 °C.	77
5.10	Größe des axialen Depositionsbereich abhängig von Schreibgeschwindigkeit und Laserleistung	79
5.11	Linienbreite als Funktion der Schreibgeschwindigkeit und der Streckenenergie für zwei verschiedene Laserleistungen.	80
5.12	Verbreiterung der Linie und eine vermehrte Abscheidung von Prekursor-molekülen.	81
5.13	Fokusverstellung in Δz -Schritten relativ zur Substratebene in axialer Richtung und daraus resultierende Abscheidung.	83
5.14	Darstellung des Aspektverhältnisses verschiedener Voxel.	83
5.15	Schreibschema zur Untersuchung des Einflusses der Prekursorkonzentration auf die abgeschiedenen Strukturen bei verschiedenen Laserleistungen und Schreibgeschwindigkeiten.	85
5.16	Variation der Schreibgeschwindigkeit und der Laserleistung für verschiedene Temperaturen.	85
5.17	Größe des axialen Depositionsbereich abhängig von Schreibgeschwindigkeit, mittleren Laserleistung und Prekursorkonzentration.	86
5.18	Größe des lateralen Depositionsbereichs abhängig von Schreibgeschwindigkeit, Laserleistung und Prekursorkonzentration.	87
5.19	Darstellung des Aspektverhältnisses verschiedener Voxel.	88
5.20	Schreibschema zur Untersuchung temporärer Änderungen während des Schreibprozesses bei T=50 °C.	90
5.21	Beispiel für einen Langzeitversuch zur Untersuchung temporärer Änderungen während des Schreibprozesses bei T=50 °C.	91
5.22	Gemittelte Druckkurven bei 40 °C, 50 °C und 60 °C und deren Ableitung zur Bestimmung der Steigung.	92
5.23	Gemittelte Konzentration des Prekursor-gases bei 40 °C, 50 °C und 60 °C.	93
5.24	Prozessfenster in Abhängigkeit von der mittleren Laserleistung und der Schreibgeschwindigkeit für eine Temperatur von 40 °C.	95
5.25	Prozessfenster in Abhängigkeit von der mittleren Laserleistung und der Schreibgeschwindigkeit für Temperaturen von (a) 50 °C und (b) 60 °C.	96
5.26	REM-Aufnahme von dünnen Silberlinien auf ITO und Fraunhofer-Schriftzug, abgeschieden mit 2PA aus der Gasphase auf Glas.	98
5.27	Schematische Darstellung von Ablation und pyrolytischer Abscheidung.	99
5.28	Intensität nach Fokussierobjektiv und Querschnitt durch zwei Spots.	101
5.29	Abscheidungen auf mit Chrom gesputtertes Glas.	102
5.30	Schematische Darstellung der bei kontinuierlicher und diskontinuierlicher Abscheidung von Säulenstrukturen verwendeten Parameter.	104
5.31	Mikroskopaufnahme von Säulen und dreidimensionale Visualisierung eines Ausschnitts der erzeugten Säulen.	105
5.32	Schematische Darstellung von diskontinuierlich geschriebenen Säulen bei einer Variation der Lagenzahl sowie der Belichtungszeit.	107

5.33 Mikroskopaufnahme Säulen mit Belichtungsvariation der zweiten Lage .	108
5.34 Fläche und Höhe eines Spots für verschiedene Belichtungszeiten.	109
5.35 Querschnitt durch die abgeschiedenen Spots und Abscheiderate für diskontinuierliche Abscheidung.	110
5.36 Quotient aus Linienbreite und Strukturhöhe.	111
5.37 Höhe der Abscheidungen aufgetragen über die Anzahl der geschriebenen Lagen.	112
5.38 (a) Abgeschiedene Höhen eines Spots für verschiedene Gesamtbelichtungszeiten. (b) Spothöhe als Funktion der mittleren Laserleistung für verschiedene Gesamtbelichtungszeiten.	113
5.39 Die Abscheiderate eines kontinuierlich abgeschiedenen Spots, aufgetragen über die Gesamtbelichtungszeit T.	114
5.40 Belichtungsvorgang mit und ohne Unterbrechung und Spothöhe als Funktion der Gesamtbelichtungszeit.	115
5.41 Prozessfenster zur Erzeugung von Spots für den diskontinuierlichen und kontinuierlichen Fall.	116
5.42 Schematische Darstellung einer pyramidalen Struktur.	118
5.43 (a) Metallische Dachstruktur auf Glas. (b) Höhenprofil der Struktur.	118
5.44 Vergleichende Messung für Gold-Nano-Loch-Felder.	121
5.45 Mikroskopaufnahme einer Gitter-Struktur mit 3 μm -Gitterabstand.	122
5.46 AFM-Bild mit Höhenprofil einer Gitterstruktur mit einer Gitterkonstante von 3 μm	123

Tabellenverzeichnis

3.1	Lasertinduzierte Photoreduktion von Metallen mit erreichten Strukturgrößen, Geschwindigkeiten, abgeschiedenen Metall und Wahl des Substratmaterials.	31
4.1	Optische Eigenschaften der verwendeten Substratmaterialien.	43
4.2	Eigenschaften von (hfac)Ag(VTES).	45
4.3	Verschiedene Reduktionsmittel zur Erhöhung der Abscheiderate.	49
4.4	Eigenschaften von (hfac)Cu(VTMS) [1].	51
5.1	EDX-Analyse der photolytisch abgeschiedenen Partikel.	66
5.2	EDX-Analyse der photolytisch abgeschiedenen Partikel.	67
5.3	EDX-Analyse der abgeschiedenen Spots aus Abbildung 5.7.	75
5.4	Ermittelte Streckenenergie ab der eine Verbreiterung der abgeschiedenen Linie beobachtbar ist.	82
5.5	Daten der 40 °C-, 50 °C- und 60 °C-Versuche abzüglich der 220 s bis zum Beginn der Aufheizphase.	94
5.6	EDX-Spektrum einer 800 nm dicken Struktur auf ITO.	97
5.7	Strukturhöhe für verschiedene Belichtungszeiten bei Layer-by-Layer und kontinuierlich geschriebenen Strukturen.	106
5.8	Berechnung des experimentellen Parameters Γ in Abhängigkeit von der Belichtungszeit.	111
5.9	Gewählte Schreibgeschwindigkeiten für verschiedene Gitterkonstanten.	122
5.10	Lage der Banden für verschiedene Gitterkonstanten und Streumoden für die Kombination Silber auf Saphir.	124
A.1	Übersicht über Prekursoren.	157
A.2	Übersicht über Prekursoren.	158

Betreute studentische Arbeiten

Bachelorarbeiten

Alice Daniele,

Optimierung eines photolytischen Gasabscheidungsprozesses zur Erzeugung metallischer Nanostrukturen, Bachelorthesis, November 2022, Hochschule RheinMain

Praktika

Gero Pickel,

Recherche und Charakterisierung von metallorganischen Prekursoren, Praktikumsbericht, Mai 2021, TU Darmstadt

Publikationen und Beiträge

Beiträge zu internationalen Tagungen

- Vortrag und Konferenzbeitrag, “Direct laser writing of metal nanostructures from the gas phase by two-photon-absorption process”, LiM-Konferenz, Online (2021)

Beiträge zu nationalen Tagungen

- Vortrag und Konferenzbeitrag, “Laserdirektschreiben metallischer Nanostrukturen aus der Gasphase mittels Zwei-Photonen-Absorption”, MikroSystemTechnik Kongress 2021, Ludwigsburg (2021)
- Vortrag, “Laserdirektschreiben metallischer Nanostrukturen aus der Gasphase mittels Zwei-Photonen-Absorption”, microTEC Südwest Clusterkonferenz, Freiburg (2022)

Patente

- WO 2022/268788 A1 - Verfahren und System zum Herstellen einer metallischen Struktur (2022)

Abschlussberichte

- Klotzbücher, T., Schwarz, N., Koch, A. (2021). Wissenschaftliche Vorprojekte in den Optischen Technologien: "Laserdirektschreiben metallischer Nanostrukturen aus der Gasphase mittels Zwei-Photonen-Absorption"(LAMETA) : Abschlussbericht zum Projekt: LAMETA "Laserdirektschreiben metallischer Nanostrukturen aus der Gasphase mittels Zwei-Photonen-Absorption: Bewilligungszeitraum: 01.01.2019-30.06.2021, Berichtszeitraum: 01.01.2019-30.06.2021. [Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM]

Lebenslauf

Name Nicolai Schwarz
Geburtsort Siegen

2019 - 2024 Promotionsstudium, TU Darmstadt
2016 - 2018 Studium Angewandte Physik, Hochschule RheinMain,
Abschluss: M. Sc.
2014 - 2016 Studium Physikalische Technik, Hochschule RheinMain,
Abschluss: B. Sc.
2010 - 2014 Studium Physik, TU Darmstadt, ohne Abschluss
2001 - 2010 Schulische Ausbildung, Gymnasium Wilnsdorf, Abschluss: Abitur

Danksagung

Um eine solche Arbeit durchzuführen und am Ende auch fertig zu stellen, braucht es mehr als nur Fleiß und Willen. Es braucht vor allem Menschen, die einen bei diesem Projekt begleiten und unterstützen, die einem Mut zusprechen, die einem Zeit einräumen und solche, die einfach zuhören. Daher möchte ich an dieser Stelle allen danken, die es mir ermöglicht haben, diese Dissertation zu vollenden.

Danken möchte ich Prof. Dr. Thomas Walther von der TU Darmstadt, der mich extern als Doktorand betreut hat und dennoch in seine Arbeitsgruppe mit eingebunden hat. Er war jederzeit für mich ansprechbar und hat wertvollen fachlichen Rat von außen mit einfließen lassen. Ich möchte mich für die hervorragende fachliche und persönliche Betreuung durch Herrn Dr. Thomas Klotzbücher am Fraunhofer IMM bedanken, dessen Tür jederzeit für mich offen stand und mit dem ich viele konstruktive Diskussionen führen durfte. Vielen Dank für die lehrreichen Stunden und vor allem für das kritische und intensive Korrekturlesen und die Übernahme des Koreferats. Dr. Michael Bassler hat es immer wieder geschafft, den Fokus in die richtige Richtung zu lenken und der Arbeit die nötige Konsistenz zu geben. Rainer, deine offene und herzliche Art als Gruppenleiter hat oft zur Entspannung meiner Gemütslage beigetragen, vielen Dank dafür.

Ich durfte von dem angereicherten Wissen vieler Kolleginnen und Kollegen am Fraunhofer IMM profitieren und möchte mich für die kollegiale Unterstützung herzlich bedanken. Besonders hervorheben möchte ich das gesamte Reinraumteam (Stefan, Alex, Olli, Mark, Jens, Doris und Anja), das mir immer wieder mit Rat und Tat zur Seite stand. Danke auch an HaJo, der mich zu Beginn oft bei konstruktiven Fragen gut beraten hat. Für die Arbeit am LAMETA Projekt möchte ich außerdem Anne, Alice und Gero danken. Darüber hinaus möchte ich einige Kolleginnen und Kollegen nennen, die immer offen für einen fachlichen Austausch und das ein oder andere persönliche Gespräch in den Mittagspausen waren. Vielen Dank an Juri, Ulli, Birgit, Markus, Ines, Malin und Christoph.

Besonderer Dank gebührt meinen Eltern, die mich sowohl finanziell als auch mit viel Zuspruch durch das Studium und die Promotion getragen haben. Zum Schluss möchte ich auch meiner Frau Jessi danken, ohne deren Unterstützung ich heute sicher nicht hier stehen würde. Wir haben viele Hochs und Tiefs während der Promotionsphase gemeinsam durchgestanden und ich bin unheimlich glücklich, dich an meiner Seite zu wissen. Zu erwähnen sind an dieser Stelle natürlich auch Felix, Tjark und Fiete. Enden möchte ich mit einem vor allem in der Schlussphase der Dissertation oft gehörten Satz: "Tschüss Papa, Papa Arbeit!" Zumindest diese Arbeit ist jetzt abgeschlossen.

A Eigenschaften weiterer Prekursoren

Eine Auswahl an geeigneten Prekursoren ist im Folgenden aufgelistet. Ihre Eigenschaften sind in der Tabelle A.2 zusammengefasst.

Tabelle A.1: Übersicht über Prekursoren, die für einen Abscheidungsprozess identifiziert wurden.

#	Name	Summenformel
1	Tetrakis-(ethylmethylamino)-titan	$[(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}]_4\text{Ti}$
2	Tetrakis-(diethylamino)-titan (TDEAT)	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_4\text{Ti}$
3	Titanium(IV)-ethoxide	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
4	Bis-(ethylcyclopentadienyl)-ruthenium(II)	$\text{C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_9$
5	Trimethyl-(methylcyclopentadienyl)-platin(IV)	$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$
6	Niob(V)-ethoxid	$\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$
7	Bis-(ethylcyclopentadienyl)-nickel(II)	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$
8	Bis-(methylcyclopentadienyl)-nickel(II)	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2$
9	Bis(N,N'-di-t-butylacetamidinato)-nickel(II)	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Ni}$
10	Bis(ethylbenzene)chromium	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cr}$
11	Chromhexacarbonyl	$\text{Cr}(\text{CO})_6$
12	Bis(t-butylimido)bis(dimethylamino)tungsten(VI)	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_4$
13	Palladium(II)Hexafluoroacetylacetonat	$\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$
14	Platin(II)Hexafluoroacetylacetonat	$\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_2$
15	Wolframhexacarbonyl	$[\text{W}(\text{CO})_6]$
16	Bis-(tert.-butylimino)-bis-(dimethylamino)-wolfram(VI)	$((\text{CH}_3)_3\text{CN})_2\text{W}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$

Tabelle A.2: Übersicht über Prekursoren, die für einen möglichen Abscheidungsprozess identifiziert wurden.

#	Form	Schmelzpunkt / °C	Siedepunkt	Lagertemperatur / °C	Hinweise
1	Flüssig (gelb-orange)	*	$\frac{80\text{ }^{\circ}\text{C}}{0,1\text{ mmHg}}$	2-8	Reagiert mit Wasser. Ätzend und entflammbar.
2	Flüssig (gelb-orange)	*	$\frac{112\text{ }^{\circ}\text{C}}{0,1\text{ mmHg}}$	Raumtemperatur	Hitze- und feuchtigkeitsempfindlich. Ätzend und entflammbar.
3	Flüssig (blass-orange)	54	$\frac{150-152\text{ }^{\circ}\text{C}}{0,1\text{ mmHg}}$		Feuchtigkeitsempfindlich. Toxisch und entflammbar.
4	Flüssig (blass-gelb)	6	$\frac{100\text{ }^{\circ}\text{C}}{0,1\text{ mmHg}}$	-20	Ätzend.
5	Fest	30-31	$\frac{23\text{ }^{\circ}\text{C}}{0,053\text{ mmHg}}$	2-8	Luftempfindlich, unlöslich in Wasser. Giftig, ätzend und umweltschädigend.
6	Flüssig (gelb-gold)	5-6	$\frac{142\text{ }^{\circ}\text{C}}{0,1\text{ mmHg}}$	*	Wasser- und feuchtigkeitsempfindlich. Entflammbar und ätzend.
7	Flüssig (grün)	*	90 °C	gekühlt	Unlöslich in Wasser; luftempfindlich, entflammbar und toxisch.
8	Flüssig	34-36	$\frac{85-90\text{ }^{\circ}\text{C}}{1\text{ mmHg}}$	2-5	Luftempfindlich und toxisch.
9	Fest (Kristall)	95-96	$\frac{90\text{ }^{\circ}\text{C}}{0,2\text{ mmHg}}$	*	Luft- und feuchtigkeitsempfindlich
10	Flüssig (dunkelbraun)	*	$\frac{140-160\text{ }^{\circ}\text{C}}{1\text{ mmHg}}$	gekühlt	Luftempfindlich und entflammbar.
11	Fest (weiß)	149-150	210 °C bei 1013 hPa	Raumtemperatur	Giftig; unlöslich in Wasser. Löslich in Cyclohexane.
12	Flüssig (gelb-blassorange)	*	$\frac{81\text{ }^{\circ}\text{C}}{0,2\text{ mmHg}}$	gekühlt	Luft- und feuchtigkeitsempfindlich, toxisch.
13	Fest (gelb-dunkelorange)	*	$\frac{25\text{ }^{\circ}\text{C}}{10,3\text{ mmHg}}$	Raumtemperatur	
14	Fest (Orange)	143-145	$\frac{65\text{ }^{\circ}\text{C}}{0,1\text{ mmHg}}$		
15	Fest	150	$\frac{67\text{ }^{\circ}\text{C}}{1,2\text{ mmHg}}$		
16	Flüssig (gelb)	*	$\frac{81\text{ }^{\circ}\text{C}}{0,02\text{ mmHg}}$		